

Japan Patent Office
Publication of Unexamined Patent Application

Unexamined Application Publication No.: 2002-371213 (P2002-371213A)
Unexamined Application Publication Date: December 26, 2002
Request for Examination: Not yet made
Number of Inventions: 24 OL
Total Pages: 54

Int. Cl. ⁷	Internal File No.
C 09 D 11/00	
B 41 J 2/01	
B 41 M 5/00	
C 09 B 67/22	
FI	Theme Code (Reference)
C 09 D 11/00	2C056
B 41 M 5/00	E 2H086
C 09 B 67/22	A 4J039
	C
B 41 J 3/04	101Y

Patent Application No.: 2001-182134 (P2001-182134)
Patent Application Date: June 15, 2001
Inventor: Wataru Shimizu
Mitsubishi Chemicals Corp.
1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kana-
gawa Pref.
" Masahiro Yamada
Mitsubishi Chemicals Corp.
1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kana-

gawa Pref.

Applicant: Mitsubishi Chemicals Corp. 0000059968
2-5-2 Marunuchi, Chiyoda-ku, Tokyo

Agent: Hajime Hasegawa, Patent Attorney 100068065
(and 3 others)

Continued on last page

Title of Invention: Pigment set, ink set, and recording method

Abstract:

Problem to be Solved: To provide a pigment set which makes it possible to obtain images with an excellent printing quality, bright hues, high density, light resistance, and good indoor discoloration resistance, as well as a good balance of fastness and color fading even after long-term storage, as well as an ink set and an inkjet recording method using this ink set.

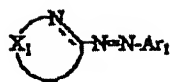
Solution: A pigment set, characterized in that it includes a magenta pigment which is a water-soluble azo metal chelate compound formed from an azo compound, shown by general formula (1) below, and a metal element, a yellow pigment, and a cyan pigment as the pigment units; an ink set which has this pigment set; and a recording method using this ink set.

(1)

(wherein X_1 is a plurality of atoms which form at least one heterocycle with 5-7 members, other than a pyridine ring, X_1 may have substituents on the heterocycle, and the substituents on the heterocycle may be condensed to form a fused ring; and Ar_1 is a naphthyl group which has a substituent).

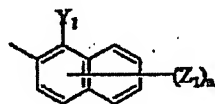
Claims:

(1) A pigment set, characterized in that it includes a magenta pigment which is a water-soluble azo metal chelate compound formed from an azo compound, shown by general formula (1) below, and a metal element, a yellow pigment, and a cyan pigment as the pigment units; an ink set which has this pigment set; and a recording method using this ink set.

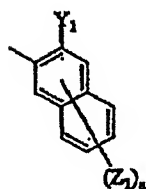


(1)

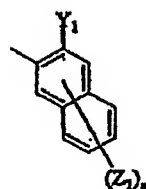
(wherein general formula (1) is an azo compound with at least one hydrophilic group in its molecule; X_1 is a plurality of atoms which are necessary to form at least one heterocycle with 5–7 members, provided that the heterocycle containing X_1 is not a pyridine ring; X_1 may have substituents on the heterocycle; the substituents on the heterocycle may be condensed to form a fused ring; the fused heterocycle containing X_1 may be substituted; Ar_1 is a naphthyl group selected from general formulas (2)–(4) below; Y_1 is a chelating group; Z_1 are arbitrary substituents which may be the same or different from each other; and a is an integer in the range of 0–6):



(2)



(3)



(4)

(2) A pigment set in accordance with Claim (1), characterized in that, in general formula (1), the heterocycle containing X_1 is an imidazole, pyrazole, isooxazole, thiazole, thiadiazole, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, benzothiazole, benzooxazole, or benzimidazole ring.

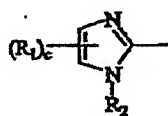
(3) A pigment set in accordance with either Claim (1) or (2), characterized in that, in general formula (1), the heterocycle containing X_1 may have one or more substituents, the substituents on the heterocycle being selected independently from optionally substi-

tuted alkyl groups, optionally substituted aryl groups, optionally substituted aralkyl groups, optionally substituted allyl groups, optionally substituted alkoxy groups, optionally substituted aryloxy groups, optionally substituted acyloxy groups, optionally substituted alkoxycarbonyl groups, optionally substituted aryloxycarbonyl groups, optionally substituted carbamoyl groups, optionally substituted acyl groups, carboxyl, hydroxyl, and cyano groups, optionally substituted acylamino groups, the nitro group, halogen atoms, phosphono, sulfo, and mercapto groups, optionally substituted alkylthio groups, optionally substituted alkylsulfoxy groups, optionally substituted alkylsulfonyl groups, and the thiocyanate group.

(4) A pigment set in accordance with any of Claims (1)–(3), characterized in that, in said general formulas (2)–(4), Y_1 is a hydroxyl group, carboxyl group, optionally substituted amino group, sulfo group, carbamoyl group, optionally substituted alkoxy group, optionally substituted alkylthio group, optionally substituted alkylsulfonylamino group, or optionally substituted arylsulfonylamino group.

(5) A pigment set in accordance with any of Claims (1)–(4), characterized in that, in said general formulas (2)–(4), the Z_1 are selected independently from optionally substituted alkoxy groups, optionally substituted aryloxy groups, optionally substituted acyloxy groups, optionally substituted alkoxycarbonyl groups, optionally substituted aryloxycarbonyl groups, carboxyl groups, optionally substituted carbamoyl groups, hydroxyl groups, optionally substituted amino groups, ureide groups, optionally substituted acylamino groups, optionally substituted alkylsulfonylamino groups, optionally substituted arylsulfonylamino groups, phosphono groups, sulfo groups, and optionally substituted sulfamoyl groups.

(6) A pigment set in accordance with any of Claims (1)–(5), characterized in that, in general formula (1), the heterocycle containing X_1 is shown by general formula (5) below:



(5)

(wherein the R_1 is selected from optionally substituted alkyl groups, optionally substituted aryl groups, optionally substituted aralkyl groups, optionally substituted alkoxy groups, optionally substituted aryloxy groups, optionally substituted acyloxy groups, optionally substituted alkoxycarbonyl groups, optionally substituted aryloxycarbonyl groups, the carboxyl group, optionally substituted carbamoyl groups, the hydroxyl group, optionally substituted acyl groups, the cyano group, optionally substituted acylamino groups, the nitro group, halogen atoms, sulfo or mercapto groups, optionally substituted alkylthio groups, and thiocyanate groups, which may be the same or different from each other; the R_1 may also form a fused ring with an imidazole ring; c is an integer in the range of 0–2; and R_2 is a hydrogen atom, optionally substituted aryl group, or optionally substituted allyl group).

(7) A pigment set in accordance with Claim (6), characterized in that general formula (5) is general formula (5') shown below:



(wherein R_2' is a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group).

(8) A pigment set in accordance with Claim (7), characterized in that Ar_1 is shown by general formula (5'') shown below:



(wherein R_2'' is a sulfo group or an optionally substituted sulfamoyl group).

(9) A pigment set in accordance with any of Claims (1)–(5), characterized in that, in general formula (1), the heterocycle containing X_1 is shown by general formula (6) below:



(wherein the R_3 are optionally substituted alkyl groups, optionally substituted aryl groups, optionally substituted aralkyl groups, optionally substituted alkoxy carbonyl groups, optionally substituted aryloxy carbonyl groups, the carboxyl group, optionally substituted carbamoyl groups, or the hydroxyl, cyano, or sulfo groups, which may be the same or different from each other; d is an integer in the range of 0–2; and R_4 is a hydrogen atom, optionally substituted alkyl group, or optionally substituted aryl group).

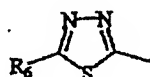
(10) A pigment set in accordance with any of Claims (1)–(5), characterized in that, in general formula (1), the heterocycle containing X_1 is shown by general formula (7) below:



(wherein the R_3 are optionally substituted alkyl groups, optionally substituted aryl

groups, optionally substituted aralkyl groups, optionally substituted alkoxy groups, optionally substituted aryloxy groups, the carboxyl group, optionally substituted alkoxy-carbonyl groups, optionally substituted aryloxy-carbonyl groups, the carboxyl or hydroxyl group, optionally substituted acyl groups, the cyano group, optionally substituted acylamino groups, the nitro group, halogen atoms, the sulfo group, optionally substituted alkylthio groups, or optionally substituted arylthio groups, which may be the same or different from each other; the R_s may also form a fused ring with a thiazole ring; and e is an integer in the range of 0-2).

(11) A pigment set in accordance with any of Claims (1)-(5), characterized in that, in general formula (1), the heterocycle containing X_1 is shown by general formula (8) below:

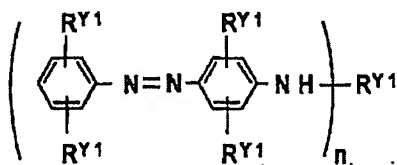


(8)

(wherein R_6 is a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl group, optionally substituted aryl group, optionally substituted aralkyl group, mercapto group, optionally substituted alkylthio group, optionally substituted alkylsulfoxy group, or optionally substituted alkylsulfonyl group).

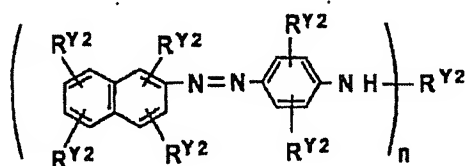
(12) A pigment set in accordance with any of Claims (1)-(11), characterized in that the water-soluble azo metal chelate compound is a water-soluble azo metal chelate compound formed from a metal atom selected from nickel, copper, or cobalt.

(13) A pigment set in accordance with any of Claims (1)-(12), characterized in that the yellow pigment includes yellow pigments of at least one azo compound selected from the compounds shown in general formulas (9)-(12) below:



(9)

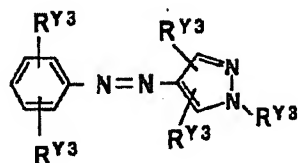
(wherein the R^{Y1} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents; the plurality of R^{Y1} may be the same or different from each other; and n is 1 or 2).



(10)

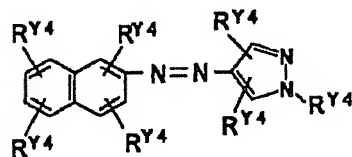
(wherein the R^{Y2} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents; the plu-

rality of R^{Y2} may be the same or different from each other; and n is 1 or 2).



(11)

(wherein the R^{Y3} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents, and the plurality of R^{Y2} may be the same or different from each other).

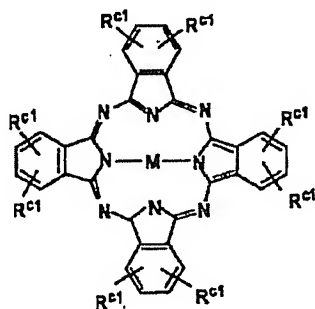


(12)

(wherein the R^{Y4} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents, and the plurality of R^{Y4} may be the same or different from each other).

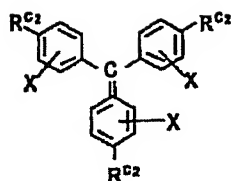
(14) A pigment set in accordance with Claim (13), characterized in that at least one of the R^{Y1} - R^{Y4} in general formulas (9)-(12) is any of the following: a halogen atom, carboxyl group, sulfo group, phosphono group, sulfamoyl group, optionally substituted sulfonyl group, optionally substituted carbonyl group, optionally substituted triazinyl group, optionally substituted C_1 - C_4 alkyl group, optionally substituted C_1 - C_4 alkoxy group, optionally substituted phenyl group, or optionally substituted amino group.

(15) A pigment set in accordance with any of Claims (1)-(14), characterized in that the cyan pigment includes yellow pigments of at least one cyan pigment selected from the compounds shown in general formulas (13)-(14) below:



(13)

(wherein the R^{C1} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents; the plurality of R^{C1} may be the same or different from each other; and M is a metal atom)



(14)

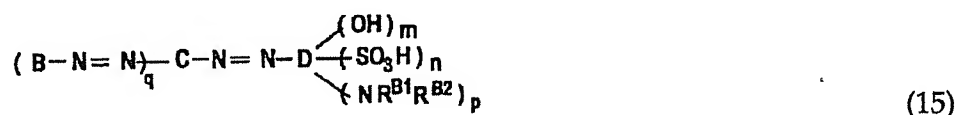
(wherein the R^{C2} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents and the plurality of R^{C2} may be the same or different from each other).

(16) A pigment set in accordance with Claim (15), characterized in that at least one of the R^{C1} and R^{C2} in general formulas (13)–(14) is any of the following: a halogen atom, carboxyl group, sulfo group, phosphono group, sulfamoyl group, optionally substituted sulfonyl group, optionally substituted carbonyl group, optionally substituted triazinyl group, optionally substituted C_1 – C_4 alkyl group, optionally substituted C_1 – C_4 alkoxy group, optionally substituted phenyl group, or optionally substituted amino group.

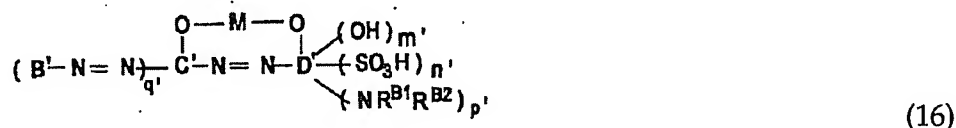
(17) A pigment set in accordance with any of Claims (1)–(16), characterized in that at least one black pigment is also included as a pigment unit.

(18) A pigment set in accordance with Claim (17), characterized in that the black pigment includes at least carbon black.

(19) A pigment set in accordance with Claim (17) or (18), characterized in that the black pigment includes at least one black pigment which is a compound with at least one hydrophilic group in its molecule, shown by general formulas (15)–(16) below:



(wherein B, C, and D are aromatic groups, independent from each other, which may have arbitrary substituents; m is an integer in the range of 0–1; n is an integer in the range of 0–3; p is an integer in the range of 0–2; q is an integer in the range of 0–4; if a plurality of B are present, the B may be the same or different from each other; and R^{B1} and R^{B2} are hydrogen atoms or arbitrary substituents, independent from each other)



(wherein B' , C' , and D' are aromatic groups, independent from each other, which may have arbitrary substituents; m' is an integer in the range of 0–1; n' is an integer in the range of 0–3; p' is an integer in the range of 0–2; q' is an integer in the range of 0–4; if a plurality of B' are present, the B' may be the same or different from each other; R^{B1} and R^{B2} are hydrogen atoms or arbitrary substituents, independent from each other; M can

also take the form of a coordination complex with a coordination number of 3 or more, in which case M may be formed from arbitrary substituents or bond part in general formula (16), or arbitrary ligands, in an arbitrary metal-to-ligand ratio; and, a metal ion may also be coordinated with the adjacent B surrounding the azo group, in the case that there are a plurality of B, or the B' and C', in the form of -O-M-O-).

(20) A pigment set in accordance with Claim (19), characterized in that at least one of R^{B1} and R^{B2} in general formulas (15)–(16) is any one of the following: a hydrogen atom, optionally substituted sulfonyl group, optionally substituted carbonyl group, optionally substituted triazinyl group, optionally substituted C_1 – C_4 alkyl group, optionally substituted C_1 – C_4 alkoxy group, or optionally substituted phenyl group.

(21) A pigment set in accordance with any of Claims (1)–(20), characterized in that the water-soluble azo metal chelate magenta pigment also has an azo pigment shown by general formula (1).

(22) An ink set, characterized in that it comprises inks which contain, separately, the yellow, magenta, cyan, and, in some cases, black pigments of the pigment units in the pigment sets mentioned in any of Claims (1)–(21).

(23) An ink set in accordance with Claim (22), characterized in that, in an ink set containing inks with yellow, magenta, and cyan pigments, if at least one ink consists of a combination of dark and light inks, any of the magenta pigments of Claims (1)–(12) and (21) are contained in the light ink of the magenta pigment.

(24) An ink jet recording method, characterized in that it uses an ink set mentioned in Claim (22) or Claim (23).

Detailed Explanation of Invention:

[0001]

Technological Field of the Invention

This invention concerns a pigment set, an ink set, and an ink jet recording method using this ink set. More specifically, it concerns a pigment set consisting of at least 3 pigment units (in particular, one which includes a magenta pigment containing a water-soluble azo metal chelate compound suitable for ink jet recording as a pigment unit), an ink set comprising inks of various pigments, and an ink jet recording method using this ink set.

[0002]

Prior Art

The so-called "ink jet recording method" is in practical use. In this method, recording is performed by spraying drops of a recording liquid containing a water-soluble dye, such as a direct dye or acidic dye, from a very small spray orifice. This re-

cording liquid fixes rapidly on PPC (plain paper copy) photocopying paper, fanfold paper (a continuous paper for computes), and other generally used office recording papers, and the quality of the printing is good. That is, the characters do not smear and their outlines are clear. In addition, the stability of the storage time, as a recording liquid, must also be excellent; therefore the solvents that can be used are greatly limited.

[0003]

The dyes for these recording liquids are subject to the following requirements: they must have sufficient solubilities in the solvents which are limited as mentioned above, they must be stable when stored for long periods of time as recording liquids, the saturation and darkness of the images printed with them must be high, and they must have excellent water resistance, light resistance, and indoor discoloration resistance. The direct dyes that have been used up to now do not have bright hues; conversely, acidic dyes, which have bright hues, tend to have inferior light resistance. Furthermore, the metal-containing azo pigments that have been used up to now have good light resistance, but their hues are dull and unclear. Therefore, the development of pigments for ink jet recording which are satisfactory in both hue and light resistance, in particular, as pigments for recording liquids, has been desired.

[0004]

On the other hand, in the ink jet recording method, inks of 3 colors, yellow (Y), magenta (M), and cyan (C), or 4 colors, adding black (Bk) to them, are used to form full-color images. By controlling the quantities of the various inks emitted, images with colors consisting of mixtures of these colors are formed on the recording medium. Furthermore, when full-color images are formed, it is necessary to express the densities of the colors as well as the different colors; ordinarily, 2 or more inks with different color densities are used to form the darker and lighter parts of the image. However, conventional sets of pigments for ink jet recording have had the problem of the images fading when exposed to light; that is, they have had poor light resistance. There is also the problem that the light resistances of the light parts, in which inks with low color densities are used, are especially low. It is also a requirement that the fading balances of the original colors which form the full-color images be even. However, conventional pigments, especial magenta pigments, tend to undergo catalytic fading, due to their cyan pigments, and especially phthalocyanine pigments. The OD (printing density) of magenta in mixed-color parts of images tend to fade much more than the degree of fading that would be predicted from the stability of the magenta pigment alone. Ink sets with various magenta pigments have been proposed to remedy these defects, but it has not yet been possible to obtain a sufficient performance, combining saturation, hue, and stability. Furthermore, in these specifications, the pigments of the three colors mentioned above and the black pigment will be referred to as "pigment units," a combination of 2 or more pigments will be referred to as a "pigment set," and a combination of 2 or more inks containing various pigments and 2 or more inks with different pigment densities will be referred to as an "ink set."

[0005]

For example, an example in which the light fading resistance of magenta-cyan mixed-color printed materials is improved is shown in Publication of Unexamined Patent Application 2000-256587. It is stated that several improvements have been made over conventional technologies, but according to the results of light-resistance tests of images, there is a great color difference, of about 3 times, between the magenta and the cyan, that is, it is only possible to obtain a great degree of fading, so that room for improvement remains.

[0006]

On the other hand, an example of a pigment set and an ink set with specific kinds of yellow, cyan, and magenta pigments is described in U.S. Patent No. 6,053,969. However, there is no recognition of the problem mentioned above with the stability of mixed-color images which include the magenta pigment; in fact, there is no indication that special magenta pigments, such as those of the invention of this application, were used.

[0007]

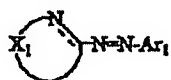
Problems Which the Invention is to Solve

The purpose of this invention is to provide a pigment set which makes it possible, when full-color recording is performed by the ink jet recording method, to obtain images with a good printing quality, bright hues, high density, excellent light resistance, and good indoor discoloration resistance, as well as a good balance of fastness and color fading even after long-term storage, as well as an ink set and an inkjet recording method using this ink set.

[0008]

Means of Solving These Problems

The inventors accomplished the purpose mentioned above by using a pigment set which includes, as the magenta pigment, a water-soluble pigment which is an azo chelate compound of a specific azo compound and a metal element. That is, one element of this invention is that it is a pigment set which is characterized by the fact that it includes at least one magenta pigment which is a water-soluble azo metal chelate compound formed from an azo compound, shown by general formula (1) below, and a metal element, a yellow pigment, and a cyan pigment as the pigment units.



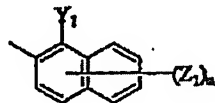
(1)

[0009]

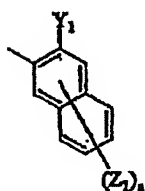
(wherein general formula (1) is an azo compound with at least one hydrophilic group in its molecule; X_1 is a plurality of atoms which are necessary to form at least one heterocycle with 5–7 members, provided that the heterocycle containing X_1 is not a pyridine ring; X_1 may have substituents on the heterocycle; the substituents on the heterocycle

may be condensed to form a fused ring; the fused heterocycle containing X_1 may be substituted; Ar_1 is a naphthyl group selected from general formulas (2)–(4) below; Y_1 is a chelating group; Z_1 are arbitrary substituents which may be the same or different from each other; and a is an integer in the range of 0–6:

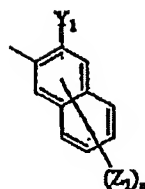
[0010]



(2)



(3)



(4)

[0011]

Another element of this invention is that it is an ink set, characterized in that it comprises inks containing, individually, the yellow pigment, magenta pigment, cyan pigment, and, in some cases, a black pigment, of the pigment units in the aforementioned pigment set, and an ink jet recording method using this ink set.

Working Embodiment of This Invention

[0012]

This invention will be explained in detail below. The pigment set of this invention comprises pigment units consisting of the 3-color pigments magenta, yellow, and cyan, as well as a black pigment. The metal chelate pigment of the magenta pigment in this

invention is a water-soluble azo metal chelate compound formed from the azo compound shown in general formula (2) above and a metal element. It is ordinarily desirable for its molecular weight to be less than 4000, and among such compounds, considering solubility, storage stability, printing concentration, etc., together, it is preferable for the molecular weight to be more than 300 and less than 2000. In general formula (1) above, X_1 is a plurality of atoms which are necessary to form at least one heterocycle with 5–7 members, but the heterocycle containing X_1 is not a pyridine ring. The heterocycle containing X_1 is preferably an imidazole, pyrazole, isooxazole, thiazole, thiadiazole, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, benzothiazole, benzooxazole, or benzimidazole ring. Among these, especially desirable heterocycles containing X_1 are imidazole, pyrazole, thiazole, and thiadiazole rings.

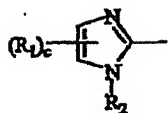
[0013]

The heterocycle containing X_1 may have one or more substituents on it, and the substituents on the heterocycle may be condensed to form a fused ring. In this case, it is desirable for the substituents on the heterocycle to be selected independently from optionally substituted alkyl groups (e.g., methyl, ethyl, or other alkyl groups with carbon numbers of 1–6, carboxymethyl, carboxyethyl, trifluoromethyl, etc. groups), optionally substituted aryl groups (preferably, aryl groups with carbon numbers of 6–10, e.g., phenyl or naphthyl groups), optionally substituted aralkyl groups (benzyl groups, preferably ones with total carbon numbers of 7–10), optionally substituted allyl groups (e.g., vinyl or 2-propenyl groups), optionally substituted alkoxy groups (preferably alkoxy groups with carbon numbers of 1–6, e.g., methoxy or ethoxy groups), optionally substituted aryloxy groups (e.g., a phenoxy group), optionally substituted acyloxy groups (preferably alkanoyloxy groups with carbon numbers of 2–7, such as an acetyloxy group, benzoyloxy groups, etc.), optionally substituted alkoxycarbonyl groups (preferably alkoxycarbonyl groups with carbon numbers of 2–7, e.g., methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl groups), optionally substituted aryloxycarbonyl groups (e.g., phenoxycarbonyl or naphthyloxycarbonyl groups), optionally substituted carbamoyl groups, optionally substituted acyl groups (e.g., acyl groups with carbon numbers of 2–10, e.g., an acetyl group), carboxyl groups, hydroxyl groups, cyano groups, optionally substituted acylamino groups (e.g., alkanoylamino groups with carbon numbers of 2–7, e.g., an acetylamino group, benzoylamino groups, etc.), nitro groups, halogen atoms (e.g., chlorine, bromine, or fluorine atoms), phosphono groups, sulfo groups, mercapto groups, optionally substituted alkylthio groups (e.g., alkylthio groups with carbon numbers of 1–6, such as methylthio and ethylthio groups), optionally substituted alkylsulfoxy groups (e.g., alkylsulfoxy groups with carbon numbers, such as methylsulfoxy and ethylsulfoxy groups), optionally substituted alkylsulfonyl groups (e.g., alkylsulfonyl groups with carbon numbers of 1–6, such as methylsulfonyl and ethylsulfonyl groups), and thiocyanate groups.

[0014]

Among these, it is preferable for the heterocycles containing X_1 to be metal chelate compounds shown by general formulas (5)–(8) below.

[0015]

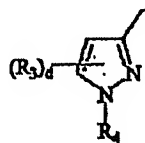


(5)

[0016]

(wherein the R_1 is selected from an optionally substituted alkyl group, optionally substituted aryl group, optionally substituted aralkyl group, optionally substituted alkoxy group, optionally substituted aryloxy group, optionally substituted acyloxy group, optionally substituted alkoxycarbonyl group, optionally substituted aryloxycarbonyl group, carboxyl group, optionally substituted carbamoyl group, hydroxyl group, optionally substituted acyl group, cyano group, optionally substituted acylamino group, nitro group, halogen atom, sulfo group, mercapto group, optionally substituted alkylthio group, and thiocyanate group, which may be the same or different from each other; the R_1 may also form a fused ring with an imidazole ring; c is an integer in the range of 0–2; and R_2 is a hydrogen atom, optionally substituted aryl group, or optionally substituted allyl group). Among these, it is desirable for R_1 to be an optionally substituted alkoxycarbonyl group, carboxyl group, or cyano group, and for R_2 to be a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group. The most preferable case is the one in which $c=2$, the two R_1 are both cyano groups, and the R_2 is a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group.

[0017]



(6)

[0018]

(wherein the R_1 [*sic*] are selected from an optionally substituted alkyl group, optionally substituted aryl group, optionally substituted aralkyl group, optionally substituted alkoxycarbonyl group, optionally substituted aryloxycarbonyl group, carboxyl group, optionally substituted carbamoyl group, hydroxyl group, cyano group, or sulfo group, which may be the same or different from each other; d is an integer in the range of 0–2; and R_4 is a hydrogen atom, optionally substituted alkyl group, or optionally substituted aryl group).

[0019]

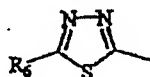


(7)

(wherein the R_5 are selected from an optionally substituted alkyl group, optionally substituted aryl group, optionally substituted aralkyl group, optionally substituted alkoxy group, optionally substituted aryloxy group, optionally substituted acyloxy group, optionally substituted alkoxycarbonyl group, optionally substituted aryloxycarbonyl group, carboxyl group, optionally substituted carbamoyl group, hydroxyl group, cyano group, or sulfo group, which may be the same or different from each other; e is an integer in the range of 0–2; and R_6 is a hydrogen atom, optionally substituted alkyl group, or optionally substituted aryl group).

stituted aryl group, optionally substituted aralkyl group, optionally substituted alkoxy group, optionally substituted aryloxy group, carboxyl group, optionally substituted alkoxy carbonyl group, optionally substituted aryloxy carbonyl group, carboxyl group, hydroxyl group, optionally substituted acyl group, cyano group, optionally substituted acylamino group, nitro group, halogen atom, sulfo group, optionally substituted alkylthio group, or optionally substituted arylthio group, which may be the same or different from each other; the R_5 may also form a fused ring with a thiazole ring; and e is an integer in the range of 0–2). Preferable cases are the case in which R_5 is an optionally substituted alkyl group, the case in which $e=0$ and there is no R_5 , or the case in which R_5 forms a fused ring with the thiazole ring.

[0021]



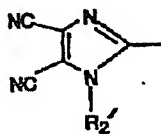
(8)

[0022]

(wherein R_6 is a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl group, optionally substituted aryl group, optionally substituted aralkyl group, mercapto group, optionally substituted alkylthio group, optionally substituted alkylsulfoxy group, or optionally substituted alkylsulfonyl group). R_6 is preferably a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group.

[0023]

Among the heterocycles shown by general formulas (5)–(8) above, the imidazole ring shown by general formula (5) is preferable. It is especially desirable for general formula (5) to be general formula (5') shown below:



(5')

(wherein R_2' is a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group).

[0024]

Moreover, the Ar_1 in general formula (1) is a naphthyl group shown by general formulas (2)–(4) above, and Y_1 is a chelating group. Preferably, Y_1 is a hydroxyl group, carboxyl group, optionally substituted amino group (e.g., an amino, methylamino, bis(2-hydroxyethyl)amino, etc., group), sulfo group, carbamoyl group, optionally substituted alkoxy group (e.g., a methoxy, carbonyl, 2-hydroxyethoxy, etc., group), optionally substituted alkylthio group (e.g., a methylthio, 2-hydroxyethylthio, etc., group), optionally substituted alkylsulfonylamino group (e.g., a methylsulfonylamino, etc., group), or

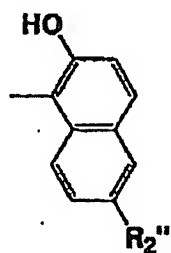
optionally substituted arylsulfonylamino group (e.g., a benzenesulfonylamino group, etc).

[0025]

The Z_1 in general formulas (2)–(4) above are preferably selected from optionally substituted alkoxy groups (e.g., alkoxy groups with carbon numbers of 1–6, e.g., methoxy and ethoxy groups), optionally substituted aryloxy groups (e.g., phenoxy group), optionally substituted acyloxy groups (e.g., alkanoyloxy groups with carbon numbers of 2–7, such as an acetyloxy group, benzoyloxy group, etc.), optionally substituted alkoxycarbonyl groups e.g., alkoxycarbonyl groups with carbon numbers of 2–7, such as methoxycarbonyl and ethoxycarbonyl groups), optionally substituted aryloxycarbonyl groups (e.g., phenoxycarbonyl and naphthyloxycarbonyl groups), carboxyl groups, optionally substituted carbamoyl groups (e.g., carbamoyl, optionally substituted carboxyanilide groups (a 3-sulfocarboxyanilide group, etc.), hydroxyl group, optionally substituted amino group (e.g., an amino group, alkylamino groups with carbon numbers of 1–6, such as a methylamino group), ureide groups, optionally substituted acylamino groups (e.g., alkanoylamino groups with carbon numbers of 2–7, such as an acetylamino group, benzoylamino groups, etc.), optionally substituted alkylsulfonylamino groups (e.g., alkylsulfonylamino groups with carbon numbers of 1–6, such as a methylsulfonylamino group), optionally substituted arylsulfonylamino groups (e.g., phenylsulfonylamino, 4-methylphenylsulfonylamino, etc., groups), phosphono groups, sulfo groups, and optionally substituted sulfamoyl groups (e.g., sulfamoyl, N,N-bis(carboxymethyl)sulfamoyl, etc., groups). a is an integer in the range of 0–6.

[0026]

Preferably, the Z_1 are carboxyl, optionally substituted carbamoyl, sulfo, or optionally substituted sulfamoyl groups. Moreover, among the naphthyl groups shown by general formulas (2)–(4) those of general formula (2) or general formula (4) are preferable. In particular, ones in which Ar_1 is shown by general formula (5'') below are suitable:



(5'')

(wherein R_2'' is a sulfo group or an optionally substituted sulfamoyl group). The azo compound shown by general formula (1) is a compound with at least one hydrophilic group in its molecule. Examples of such hydrophilic groups are the sulfo, carboxyl, hydroxyl, amino, phosphono, etc., groups; sulfo or carboxyl groups are preferable, among these.

[0027]

In this invention, examples of the metals which form the chelate compound with the azo compound shown by (1) are silver (I), aluminum (III), gold (III), cerium (III, IV), cobalt (II, III), chromium (III), copper (I, II), europium (III), iron (II, III), gallium (III), germanium (IV), indium (III), lanthanum (III), manganese (II), nickel (II), palladium (II), platinum (II, IV), rhodium (II, III), ruthenium (II, III, IV), scandium (III), silicon (IV), samarium (III), titanium (IV), uranium (IV), zinc (II), zirconium (IV), etc. Preferable ones are nickel (II), cobalt (II, III), and copper (II). Examples of metal salt anions used in producing the metal complex are monovalent or divalent anions such as Cl^- , Br^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , etc.

[0028]



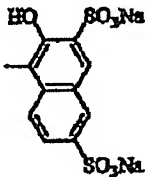
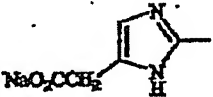
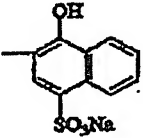
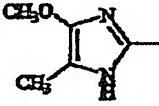
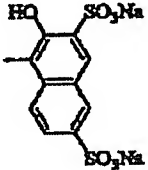
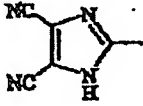
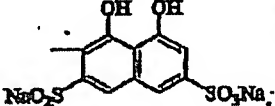
The pigments used in this invention may be used as is, in the free acid form, but when they are obtained in the form of salts during their production, they may also be used in this form as is, or they may be converted to the desired salts. Furthermore, some of the acid groups may be in salt form, or salt and free acid pigments may be mixed together. Examples of such salts are alkali metal (Na, Li, K, etc.) salts, ammonium salts, which may have alkyl or hydroxyalkyl substituents, or organic amine salts. Examples of these organic amines are lower alkyl amines, hydroxy-substituted lower alkyl amines, carboxy-substituted lower alkyl amines, and polyamines with 2-10 alkyleneimine units with carbon numbers of 2-4. When such salts are used, only one kind may be used, or a number of kinds may be mixed together.

[0029]

Moreover, if a number of kinds of acid groups are contained in the molecule when the pigments used in this invention are produced, these acid groups may be in salt or acid form, and may be in different forms. Specific examples of these pigments are ones with the structures shown in Tables 1-6 below, but this invention is not limited to them.


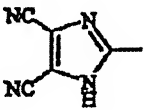
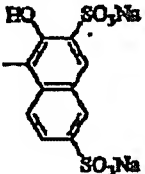
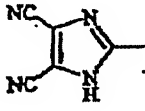
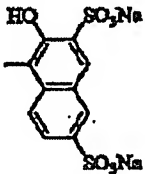
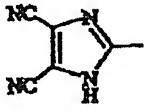
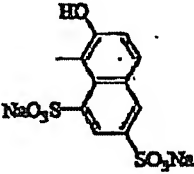
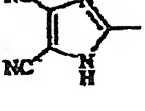
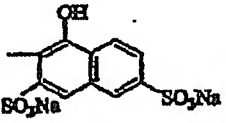
[0030]

Table 1

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


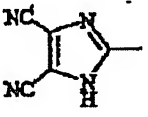
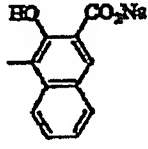
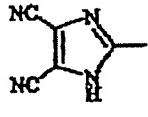
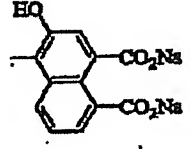
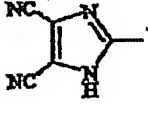
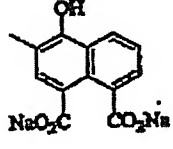
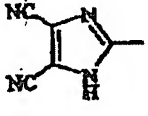
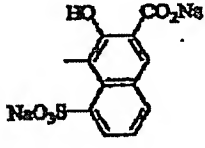
[0031]

Table 1 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-6			$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


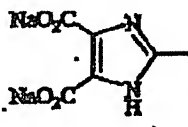
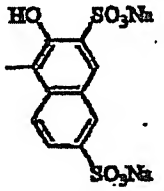
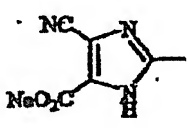
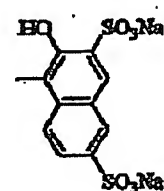
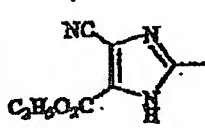
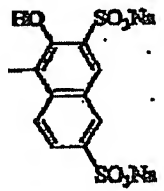
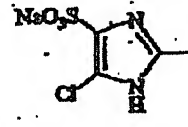
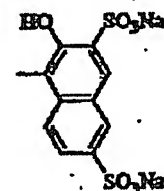
[0032]

Table 1 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-9			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-10			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-11			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-12			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


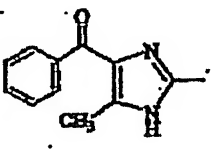
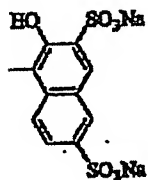
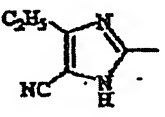
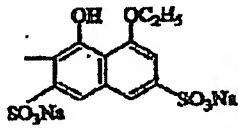
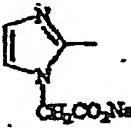
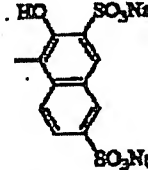

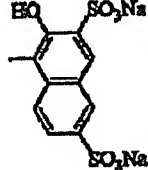
[0033]

Table 1 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-13			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-14			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-15			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-16			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


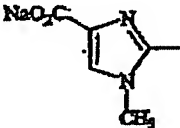
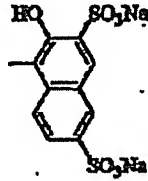
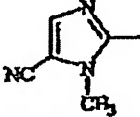
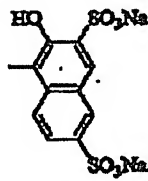
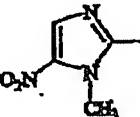
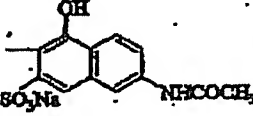
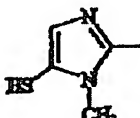
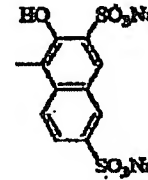
[0034]

Table 1 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-17			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-18			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-19			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-20			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


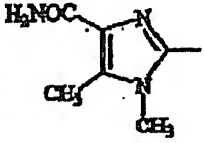
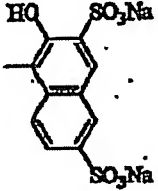
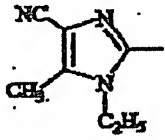
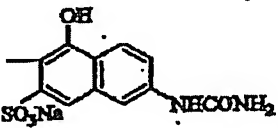
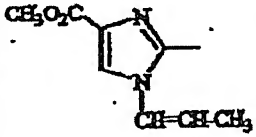
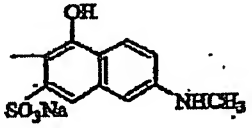
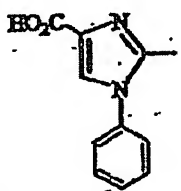
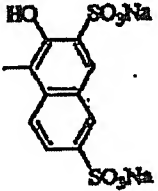
[0035]

Table 1 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-21			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-22			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-23			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-24			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


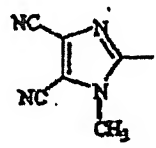
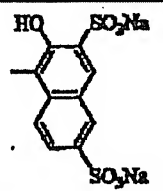
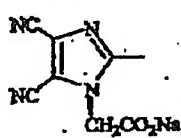
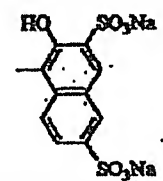
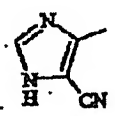
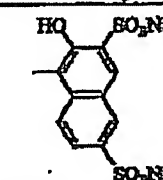
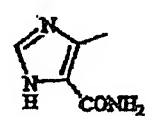
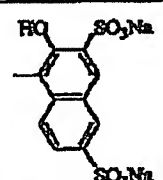
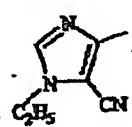
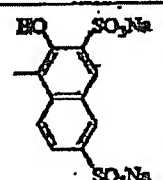
[0036]

Table 1 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-25			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-26			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-27			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-28			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


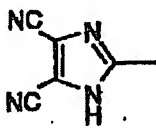
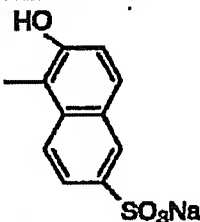
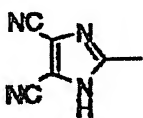
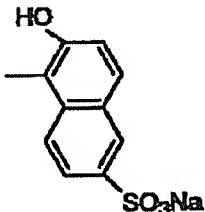
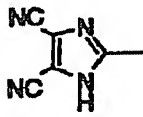
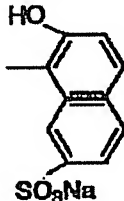
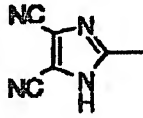
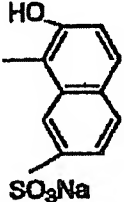
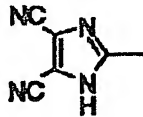
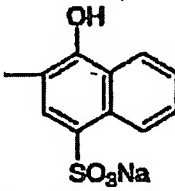
[0037]

Table 1 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
1-29			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-30			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-31			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-32			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-33			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


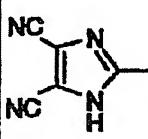
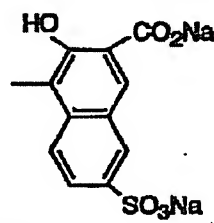
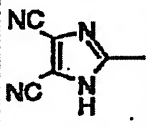
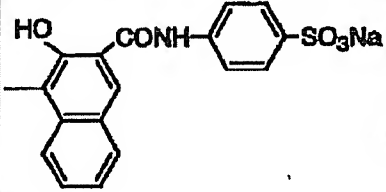
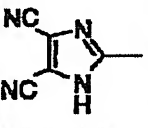
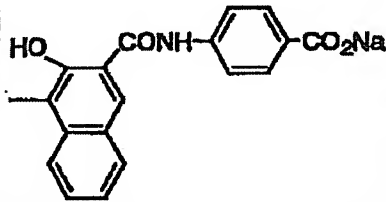
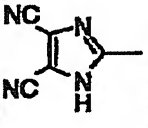
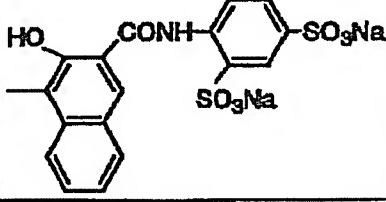
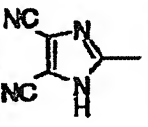
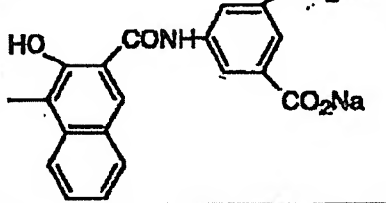
[0038]

Table 1 (continued)

NO.		-Ar1	Metal compound
1-34			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-35			$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1-36			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-37			$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-38			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0039]


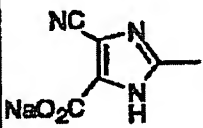
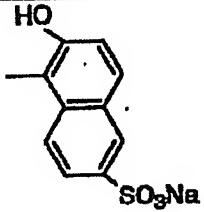
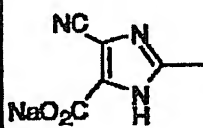
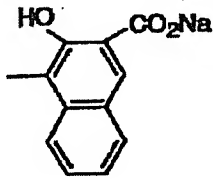
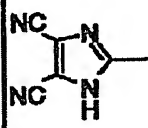
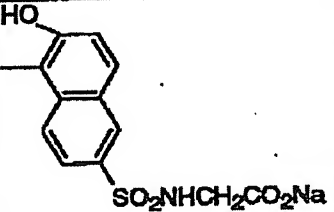
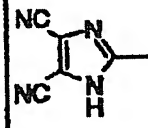
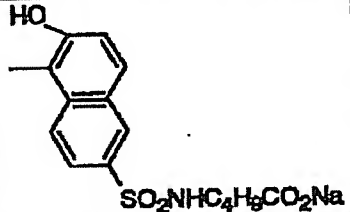
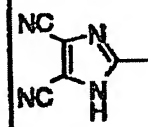
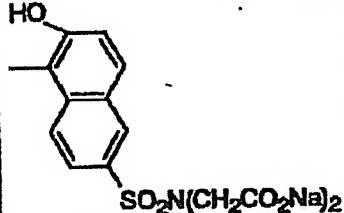
Table 1 (continued)

NO.		-Ar ₁	Metal compound
1-39			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-40			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-41			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-42			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-43			NiCl ₂ · 6H ₂ O

(表 1.1)

[0040]

Table 1 (continued)

NO.		-Ar1	Metal compound
1-44			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-45			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-46			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-47			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-48			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[表 1-2]

[0041]

Table 1 (continued)


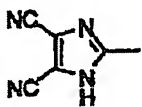
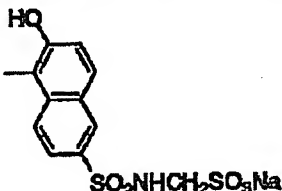
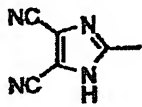
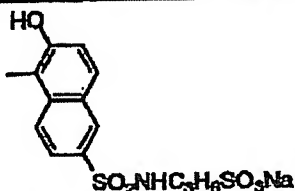
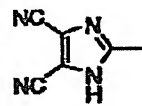
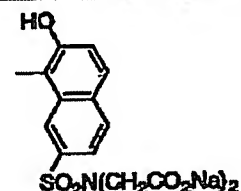
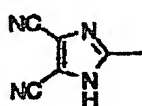
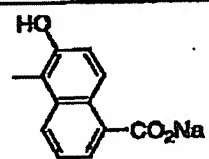
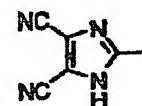
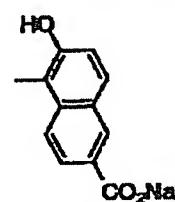


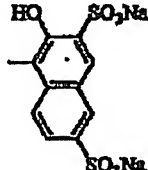
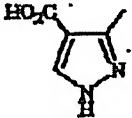
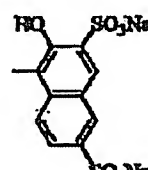
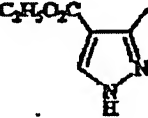
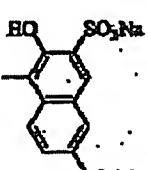

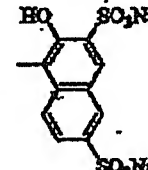
Na		-Ar ₁	Metal compound
1-49			$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1-50			$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1-51			$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1-52			$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1-53			$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Table 1 (continued)


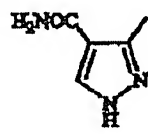
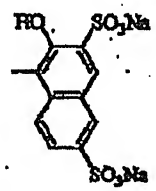
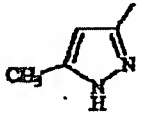
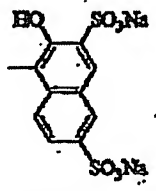
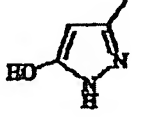
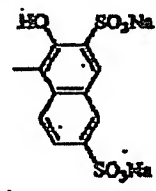
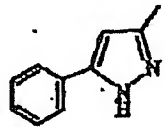
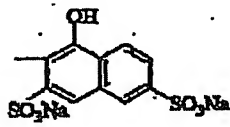
[0042]

Table 2

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
2-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0043]

Table 2 (continued)

Na		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
2-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0044]

Table 2 (continued)



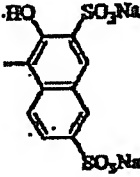
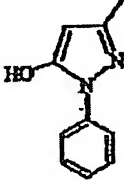
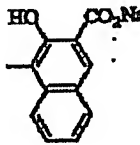


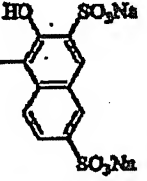

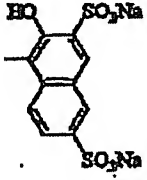
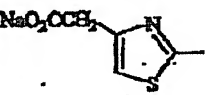
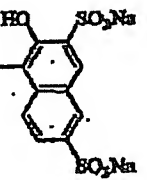
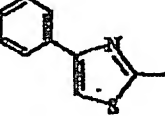
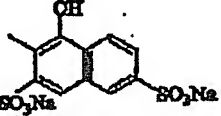
No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
2-9			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-10			$\text{NiCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

TABLE 1


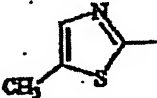
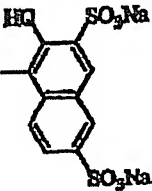

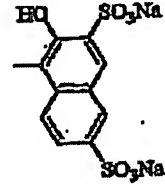
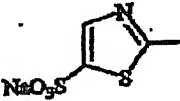
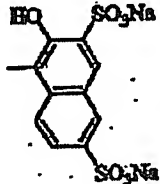
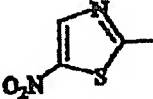
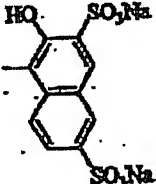
[0045]

Table 3

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
3-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


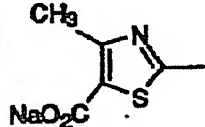
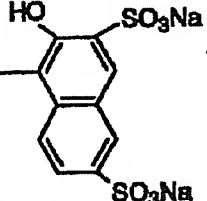
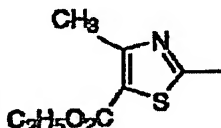
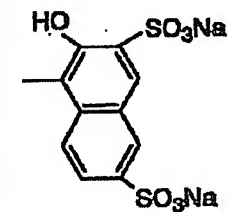
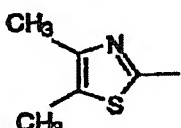
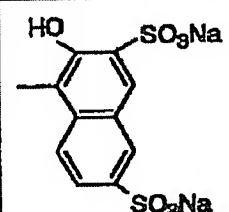
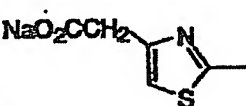
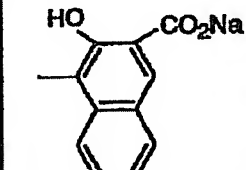
[0046]

Table 3 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
3-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



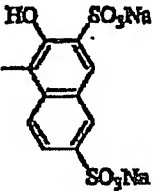
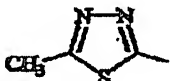
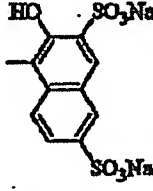
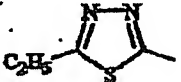
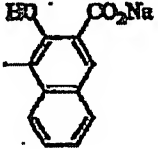

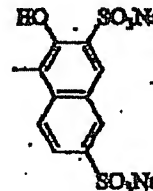
[0047]

Table 3 (continued)

NO.		-Ar ₁	Metal compound
3-9			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-10			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-11			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-12			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


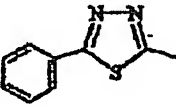
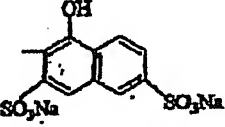

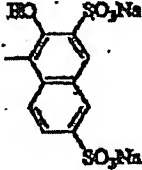

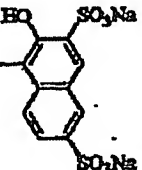
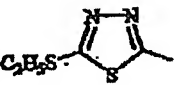
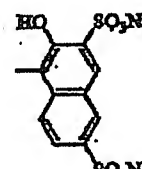
[0048]

Table 4

No.		Ar_1	Metal compound
4-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


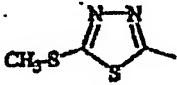
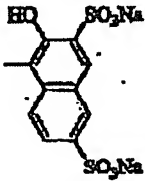

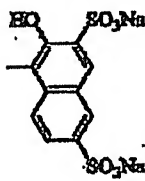

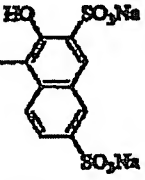
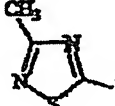
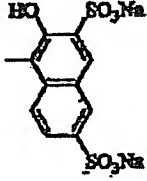
[0049]

Table 4 (continued)

No.		-Ar ₁	Metal compound
4-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

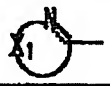
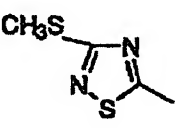
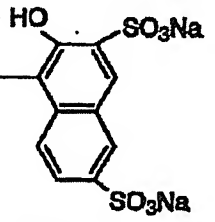
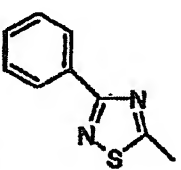
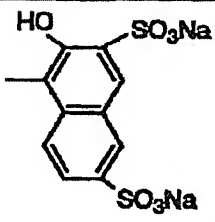

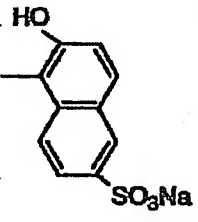
[0050]

Table 4 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
4-9			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-10			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-11			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-12			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



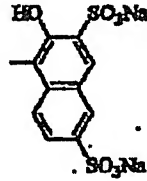
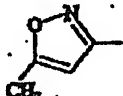
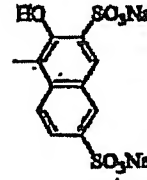
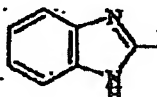
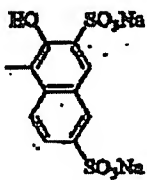
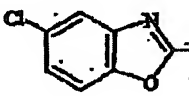
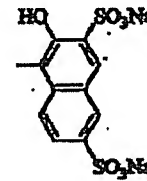
[0051]

Table 4 (continued)

NO.		-Ar ₁	Metal compound
4-13			NiCl ₂ · 6H ₂ O
4-14			NiCl ₂ · 6H ₂ O
4-15			NiCl ₂ · 6H ₂ O


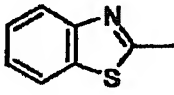
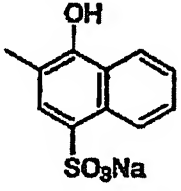
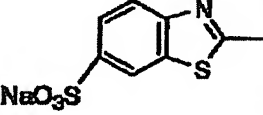
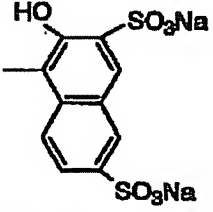
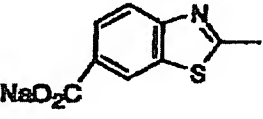
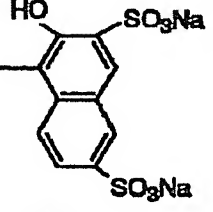
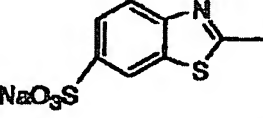
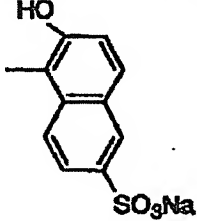
[0052]

Table 5

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
5-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



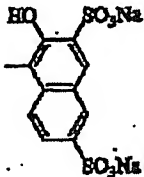
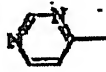
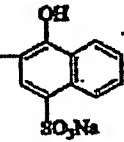
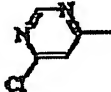
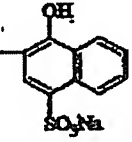

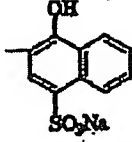
[0053]

Table 5 (continued)

NO.		-Ar ₁	Metal compound
5-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$


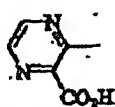
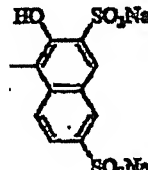

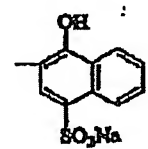
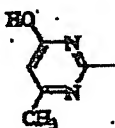
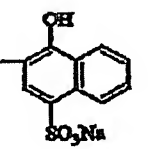

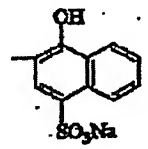
[0054]

Table 6

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
6-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

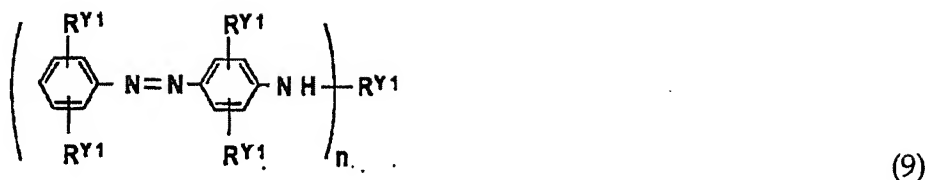
[0055]

Table 6 (continued)

No.		$-\text{Ar}_1$	Metal compound
6-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

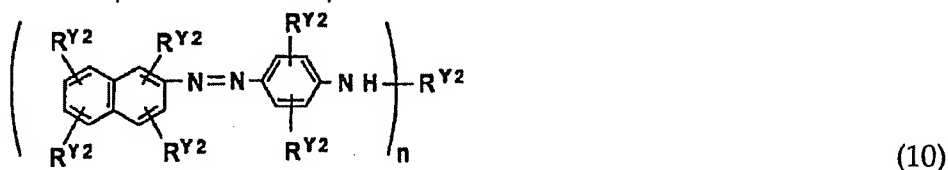
[0056]

The yellow pigment used as a pigment unit in this invention is not particularly limited, but the pigments shown by general formulas (9), (10), (11), and (12) below are suitable for this use. Ones with molecular weights of 4000 or less are desirable, and among these, considering solubility, storage stability, printing concentration, etc., together, it is preferable for the molecular weight to be more than 300 and less than 2000.



(wherein the R^{Y1} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents; the plurality of R^{Y1} may be the same or different from each other; and n is 1 or 2).

[0057]



(wherein the R^{Y2} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents; the plurality of R^{Y2} may be the same or different from each other; and n is 1 or 2).

[0058]



(wherein the R^{Y3} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents, and the plurality of R^{Y2} may be the same or different from each other).

[0059]



(wherein the R^{Y4} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents, and the plurality of R^{Y4} may be the same or different from each other).

[0060]

In general formulas (9)–(12), the R^{Y1} – R^{Y4} can be, for example, halogen atoms, carboxyl groups, sulfo groups, phosphono groups, sulfamoyl groups, optionally substituted sulfonyl groups, optionally substituted carbonyl groups, optionally substituted triazinyl groups, optionally substituted C_1 – C_4 alkyl groups, optionally substituted C_1 – C_4 alkoxy groups, optionally substituted phenyl groups, or optionally substituted amino

groups. Among these, sulfo, carboxyl, etc., groups can be used as suitable substituents in the aromatic rings on the left sides of the azo rings in general formulas (9)–(12). On the other hand, phenyl groups, etc., which optionally have alkyl, alkoxy, carboxyl, or sulfo groups or halogen atoms, etc., as substituents can be used as suitable substituents in the aromatic rings on the right sides of the azo rings in general formulas (9)–(12). Furthermore, carbonyl, triazinyl, etc., groups are suitable examples of the substituents which are bonded to the amino groups in general formulas (9) and (10). They may be connected to another azo pigment skeleton either directly or through another connecting group, or they may have amino or thienyl substituents, which in turn [may have] substituted alkyl group substituents.

[0061]

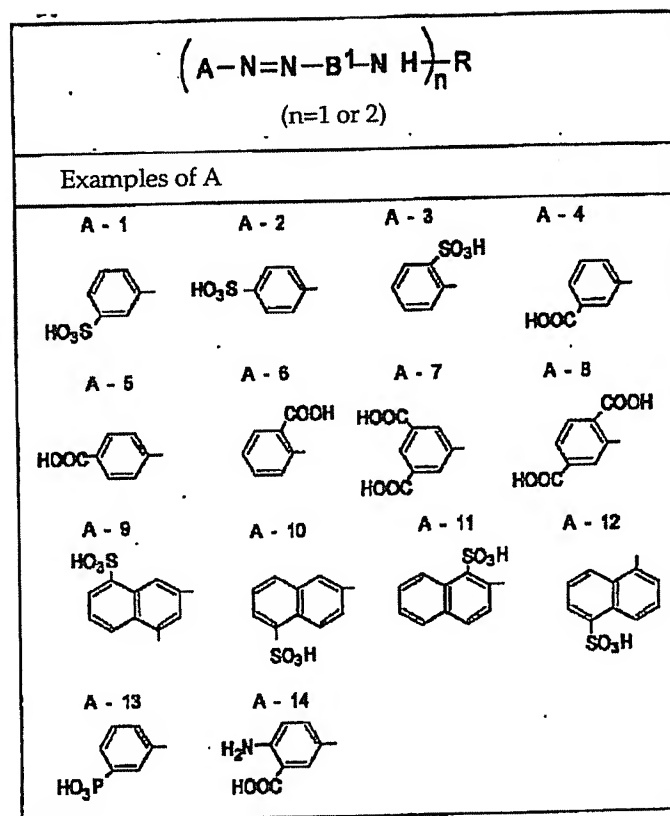
Specific examples of these pigments are C. I. Acid Yellow 17:1, C. I. Acid Yellow 23, C. I. Acid Yellow 49, C. I. Acid Yellow 65, C. I. Acid Yellow 104, C. I. Acid Yellow 155, C. I. Acid Yellow 183, C. I. Acid Yellow 194, C. I. Acid Yellow 86, C. I. Acid Yellow 106, C. I. Acid Yellow 132, C. I. Acid Yellow 142, C. I. Acid Yellow 173, and C. I. Direct Yellow 194.

[0062]

In addition, in case the pigments corresponding to general formulas (9) and (10) are shown by $[(A-N=N=B^1-NH-)_n-R]$ (where n is 1 or 2), and the pigments corresponding to general formulas (11) and (12) are shown by $[A-N=N-B^2]$, the structures of the free acids shown by A , B^1 , and B^2 are shown in Tables 7 and 8. Suitable pigments of this invention can be selected from these examples, but the pigments are not limited to them.

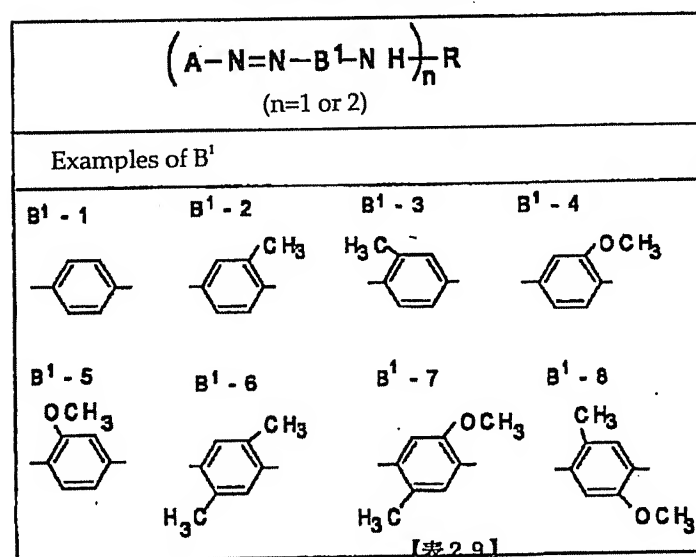
[0063]

Table 7



[0064]

Table 7 (continued)



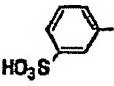
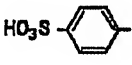
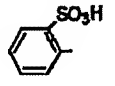
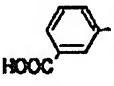
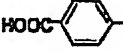
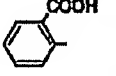
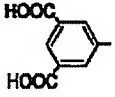
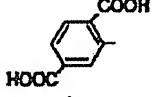
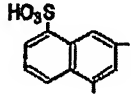
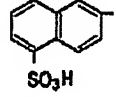
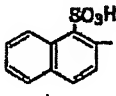

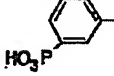
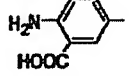
[0065]

Table 7 (continued)

$\left(\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}^1-\text{N}-\text{H} \right)_n \text{R}$ $(n=1 \text{ or } 2)$				
Examples of R				
R-1	R-2	R-3	R-4	
R-5	R-6	R-7	R-8	
	R-9	R-10		
		H . hydrogen atom atom		

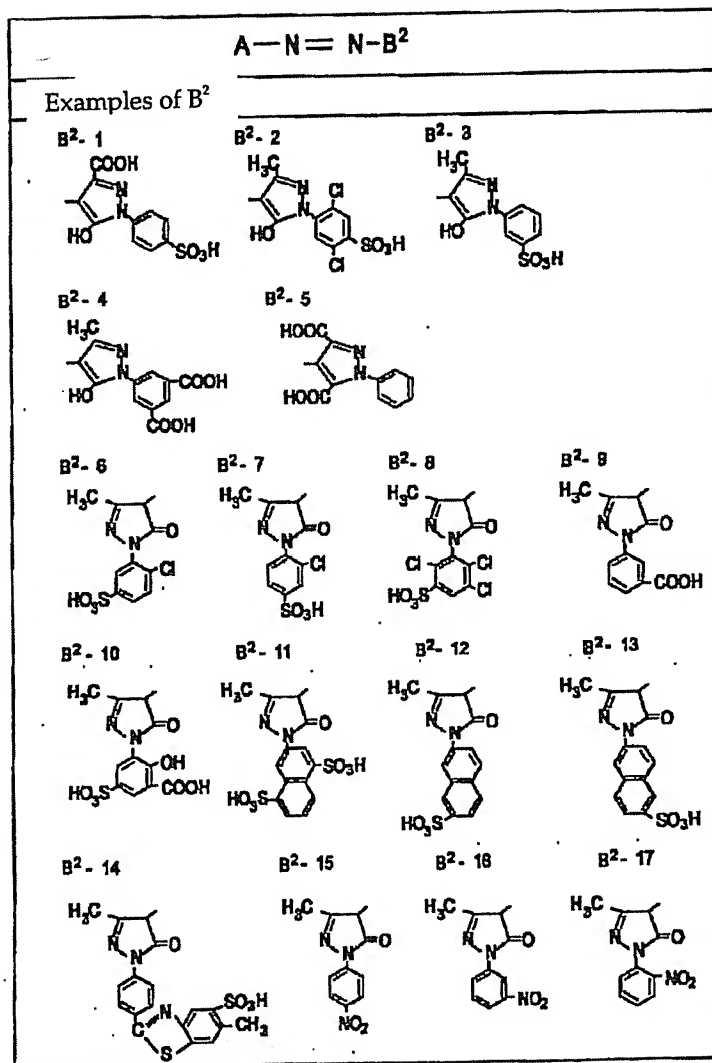
[0066]

Table 8

$A-N=N-B^2$			
Examples of A			
A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
			
A - 5	A - 6	A - 7	A - 8
			
A - 9	A - 10	A - 11	A - 12
			
A - 13	A - 14		
			

[0067]

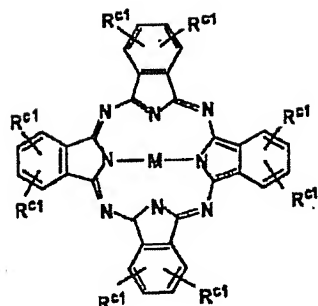
Table 8 (continued)



[0068]

There are no particular limits to the cyan pigment, as a pigment unit of this invention, but, for example, the pigments shown in general formulas (13) and (14) below are suitable examples. Ordinarily, ones with molecular weights of 5000 or less are desirable, and among these, considering solubility, storage stability, printing concentration, etc., together, it is preferable for the molecular weight to be more than 300 and less than 3000. In particular, phthalocyanine pigments shown by general formula (13) are suitable, since they have good light resistance, but triphenylmethane pigments shown by general formula (14) are also usable in cyan inks, because of their good hues and saturations.

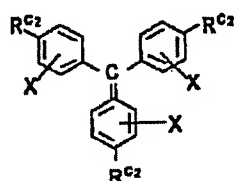
[0069]



(13)

(wherein the R^{C1} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents; the plurality of R^{C1} may be the same or different from each other; and M is a metal atom)

[0070]



(14)

(wherein the R^{C2} are hydrogen atoms, halogen atoms, or arbitrary substituents and the plurality of R^{C2} may be the same or different from each other).

[0071]

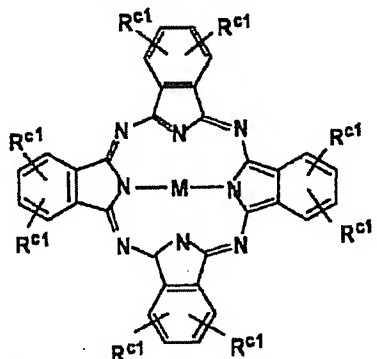





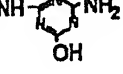

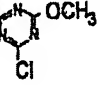
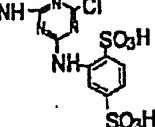
Examples of the R^{C1} and R^{C2} in general formulas (13)–(14) are halogen atoms, carboxyl groups, sulfo groups, phosphono groups, sulfamoyl groups, optionally substituted sulfonyl groups, optionally substituted carbonyl groups, optionally substituted triazinyl groups, optionally substituted C_1 – C_4 alkyl groups, optionally substituted C_1 – C_4 alkoxy groups, optionally substituted phenyl groups, or optionally substituted amino groups. Among these, suitable examples of the R^{C1} in general formula (13) are the alkyl group, halogen atoms, or the sulfo, sulfamoyl, or sulfonyl group, with an alkyldiamino substituent bonded to substituted triazinyl or substituted phenyl groups. On the other hand, suitable examples of the R^{C2} in general formula (14) are the carboxyl, sulfo, or sulfamoyl group, or the amino group with a substituted alkyl substituent.

[0072]

Specific examples of these pigments are C. I. Acid Blue 9, C. I. Direct Blue 86, C. I. Direct Blue 9, C. I. Direct Blue 199, C. I. Reactive Blues 5, 7, 11, 14, 15:01, 18, 21, 23, 25, 35, 38, 41, 48, 63, 71, 72, 77, 80, 85, 92, 95, 105, 107, 118:1, 123, 124, 136, 138, 140, 143, 148, 152, 153, 159, 174, 197, 207, 215, 227, 229, 231, or their hydrogenates or free acid structures, as shown in Tables 9 and 10. However, this invention is not limited to these examples.

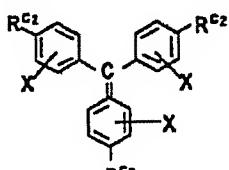
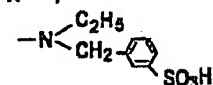
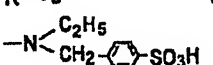
[0073]

Table 9

 (13)		
Examples of R ^{Cl}		
R ^{Cl} -1 -SO ₃ H	R ^{Cl} -2 -SO ₂ NH ₂	R ^{Cl} -3 -SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH
R ^{Cl} -4 -SO ₂ NH-  -SO ₂ CHCH ₂	R ^{Cl} -5 -SO ₂ NH-  -SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	
R ^{Cl} -6 -SO ₂ NH-  -NH- 	R ^{Cl} -7 -SO ₂ NH-  -NH- 	
R ^{Cl} -8 -SO ₂ NH-  -NH- 	R ^{Cl} -9 -SO ₂ NH-C ₂ H ₄ -NH- 	
R ^{Cl} -10 H hydrogen atom		

[0074]

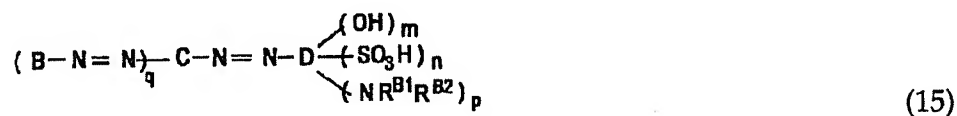
Table 10

 (14)				
Examples of R ^{C2}				
R ^{C2} -1 	R ^{C2} -2 -NH ₂	R ^{C2} -3 -N(CH ₃) ₂		
R ^{C2} -4 -N(C ₂ H ₅) ₂	R ^{C2} -5 	R ^{C2} -6 -SO ₃ H	R ^{C2} -7 H hydrogen atom	
Examples of X				
X-1 -SO ₃ H	X-2 -OH	X-3 -CH ₃	X-4 -NH ₂	X-5 H hydrogen atom

[0075]

There are no particular limits to the black pigment, as a pigment unit of this invention; pigments such as carbon black or dye pigments are suitable for this use. The pigments shown by general examples (15) and (16) are especially good examples of these dye pigments. Ones with molecular weights of 4000 or less are desirable, and among these, considering solubility, storage stability, printing concentration, etc., together, it is preferable for the molecular weight to be more than 300 and less than 2000.

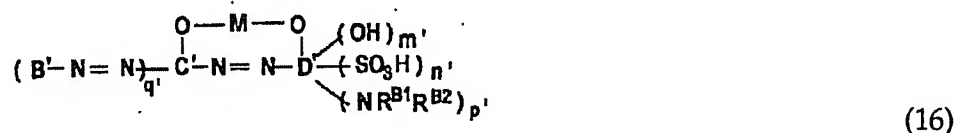
[0076]



(wherein general formula (15) is a compound with at least one hydrophilic group in its molecule; B, C, and D are aromatic groups, independent from each other, which may have arbitrary substituents; m is an integer in the range of 0-1; n is an integer in the range of 0-1; p is an integer in the range of 0-2; q is an integer in the range of 0-4; if a

plurality of B are present, the B may be the same or different from each other; and R^{B1} and R^{B2} are hydrogen atoms or arbitrary substituents, independent from each other)

[0077]



(wherein general formula (16) is a compound with at least one hydrophilic group in its molecule; B' , C' , and D' are aromatic groups, independent from each other, which may have arbitrary substituents; m' is an integer in the range of 0–1; n' is an integer in the range of 0–3; p' is an integer in the range of 0–2; q' is an integer in the range of 0–4; if a plurality of B' are present, the B' may be the same or different from each other; R^{B1} and R^{B2} are hydrogen atoms or arbitrary substituents, independent from each other; M can also take the form of a coordination complex with a coordination number of 3 or more, in which case M may be formed from arbitrary substituents or bond part in general formula (16), or arbitrary ligands, in an arbitrary metal-to-ligand ratio; and, a metal ion may also be coordinated with the adjacent B surrounding the azo group, in the case that there are a plurality of B, or the B' and C' , in the form of $-O-M-O-$).

[0078]

The R^{B1} and R^{B2} in general formulas (15)–(16) may be, for example, hydrogen atoms, optionally substituted sulfonyl groups, optionally substituted carbonyl groups, optionally substituted triazinyl groups, optionally substituted C_1 – C_4 alkyl groups, optionally substituted C_1 – C_4 alkoxy groups, or optionally substituted phenyl groups.

[0079]

In general example (15), it is especially desirable for m to be 1, n to be 1 or 2, and p to be 1. It is also especially desirable for R^{B1} and R^{B2} to be, independently, hydrogen atoms, optionally substituted phenyl groups, or optionally substituted C_1 – C_4 alkyl groups. It is preferable for q to be in the range of 0–2; if q is 0 or 1, especially if q is 0, it is preferable for the aromatic ring shown by D to contain, further, an aromatic-ring-substituted azo substituent. If q is 1, it is preferable for the aromatic ring shown by B to be a sulfo group, carboxyl group, or phenyl or naphthyl group with a phosphono substituent, and still more preferable for the aromatic ring shown by C to be a sulfo group, carboxyl group, optionally substituted C_1 – C_4 alkyl group, optionally substituted C_1 – C_4 alkoxy group, acetoamino group, or phenylene or naphthylene group with a substituted alkylsulfonyl substituent. If q is 2 or greater, it is still more desirable for the B on the left end, among the plurality of B in general formula (15), to be a sulfo group, carboxyl group, or phenyl or naphthyl group with a phosphono substituent, and for the other B and the C to be sulfo groups, carboxyl groups, optionally substituted C_1 – C_4 al-

kyl groups, optionally substituted C_1-C_4 alkoxy groups, acetoamino groups or phenyl or naphthyl groups with substituted alkylsulfonyl substituents.

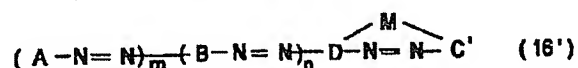
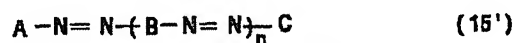
[0080]

In general formula (16), it is especially desirable for m' to be 0, for n' to be 1 or 2, and for p' to be 1. It is especially desirable for R^{B1} and R^{B2} to be, independently, hydrogen atoms, optionally substituted phenyl groups, or optionally substituted C_1-C_4 alkyl groups. It is preferable for q' to be in the range of 0-2; if q' is 0 or 1, especially if q' is 0, it is preferable for the aromatic ring shown by D' to contain, further, an aromatic-ring-substituted azo substituent. If q' is 1, it is preferable for the aromatic ring shown by B' to be a sulfo group, carboxyl group, or phenyl or naphthyl group with a phosphono substituent, and still more preferable for the aromatic ring shown by C' to be a sulfo group, carboxyl group, optionally substituted C_1-C_4 alkyl group, optionally substituted C_1-C_4 alkoxy group, acetoamino group, or phenylene or naphthylene group with a substituted alkylsulfonyl substituent. If q' is 2 or greater, it is still more desirable for the B' on the left end, among the plurality of B' in general formula (16), to be a sulfo group, carboxyl group, or phenyl or naphthyl group with a phosphono substituent, and for the other B' and the C' to be sulfo groups, carboxyl groups, optionally substituted C_1-C_4 alkyl groups, optionally substituted C_1-C_4 alkoxy groups, acetoamino groups or phenyl or naphthyl groups with substituted alkylsulfonyl substituents.

[0081]

Specific examples of these pigments are C. I. Food Black 2, C. I. Direct Black 19, C. I. Direct Black 154, C. I. Direct Black 195, C. I. Direct Black 200, Reactive Black 31, or their hydrogenates or free acid structures, as shown in Tables 11 and 12. However, this invention is not limited to these examples. In order to explain the structures of the black pigments shown in general formulas (15) and (16), in Tables 11 and 12, formulas (15') and (16') are shown:

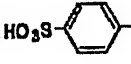
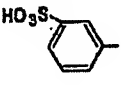
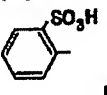
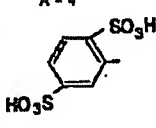
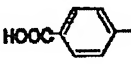
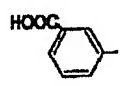
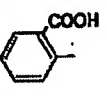
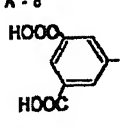
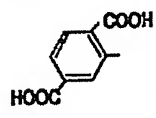
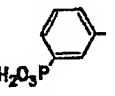
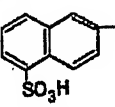
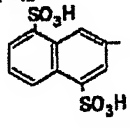
[0082]



In the black pigments used in this example, in formula (15'), it is preferable for n to be 1-2. If n is 2, the B may be the same or different from each other. In formula (16'), it is preferable for m to be 0-1 and n to be 0-2. If n is 2, the B may be the same or different from each other.

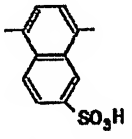
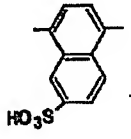
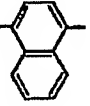

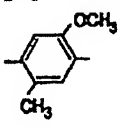
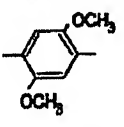
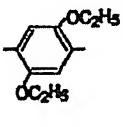
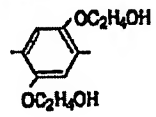
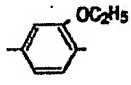

[0083]

Table 11

$A-N=N-(B-N=N)_n-C$			
Examples of A			
A-1 	A-2 	A-3 	A-4 
A-5 	A-6 	A-7 	A-8 
A-9 	A-10 	A-11 	A-12 

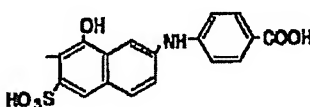
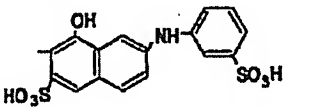
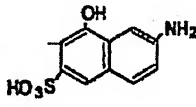
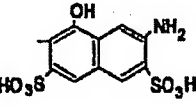
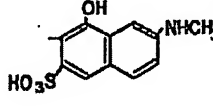
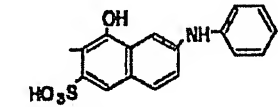
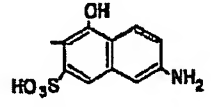
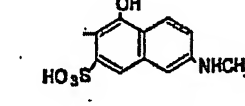
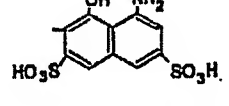
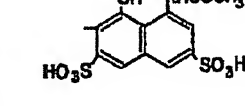
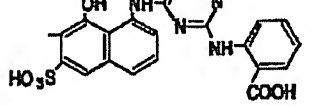
[0084]

Table 11 (continued)

$A-N=N-(B-N=N)_n-C$			
Examples of B			
B-1 	B-2 	B-3 	
B-4 	B-5 	B-6 	B-7 
B-8 	B-9 	B-10 	

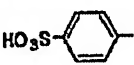
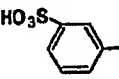
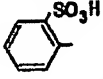
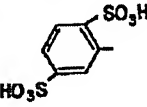
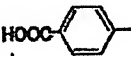
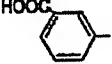
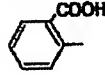
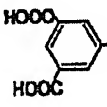
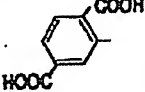
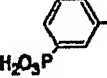
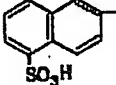
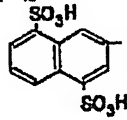
[0085]

Table 11 (continued)

$A-N=N-\{B-N=N\}_n-C$		
Examples of C		
<p>C - 1</p> 	<p>C - 2</p> 	
<p>C - 3</p> 	<p>C - 4</p> 	<p>C - 5</p> 
<p>C - 6</p> 	<p>C - 7</p> 	
<p>C - 8</p> 	<p>C - 9</p> 	
<p>C - 10</p> 	<p>C - 11</p> 	

[0086]

Table 12

$(A-N=N)_m (B-N=N)_n D-N=N-C'$ <div style="text-align: center;"> $\swarrow \quad \searrow$ M </div>			
Examples of A			
A-1 	A-2 	A-3 	A-4 
A-5 	A-6 	A-7 	A-8 
A-9 	A-10 	A-11 	A-12 

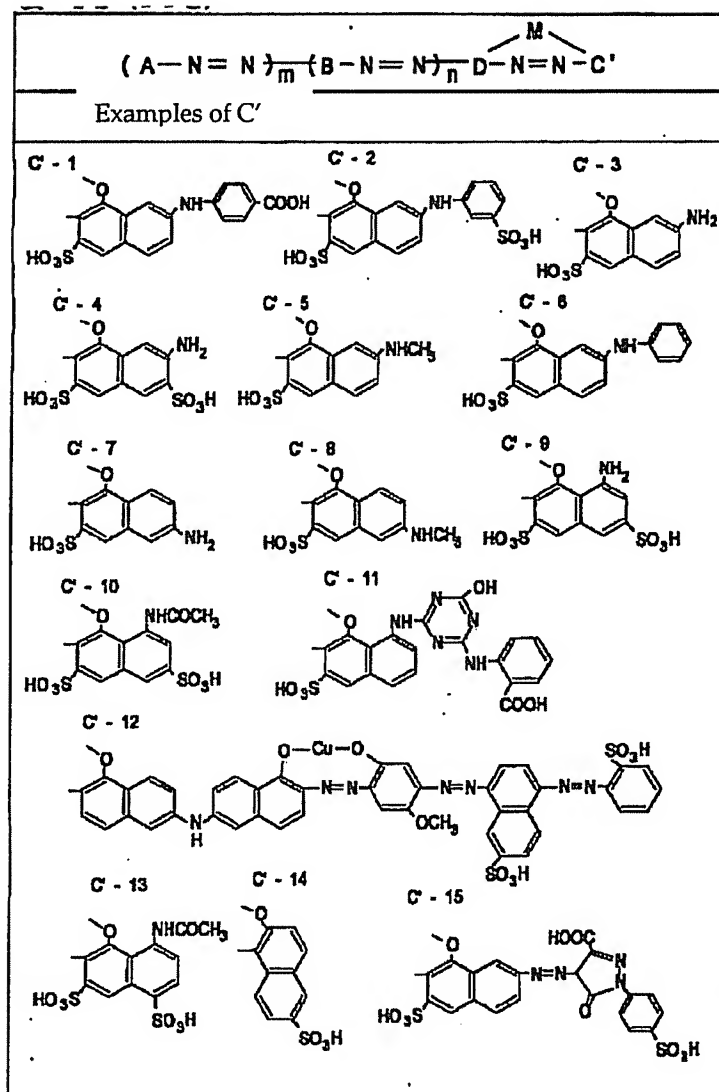
[0087]

Table 12 (continued)

$(A-N=N)_m(B-N=N)_n \begin{array}{c} M \\ \diagup \quad \diagdown \\ D-N=N-C' \end{array}$			
Examples of B			
B-1 	B-2 	B-3 	
B-4 	B-5 	B-6 	B-7
B-8 	B-9 	B-10 	
Examples of D			
D-1 	D-2 	D-3 	D-4
D-5 			

[0088]

Table 12 (continued)



[0089]

Table 13 shows specific examples of yellow and black pigments that are especially desirable for use in the pigment set of this invention. Furthermore, Table 14 shows especially desirable combinations of these pigments and the magenta pigment of this invention.

[0090]

Table 13

13 - 1	
13 - 2	
13 - 3	
13 - 4	
13 - 5	
13 - 8	

[0091]

Table 13 (continued)

13 - 7	
13 - 8	
13 - 9	
13 - 10	
13 - 11	
13 - 12	
13 - 13	
13 - 14	

[0092]

Table 14

Magenta Compound No.	Yellow Compound No.	Cyan	Black Compound No.
1-5	13-2	C. I. Direct Blue 199	13-9
1-6	13-4	C. I. Reactive Blue 63	13-7
1-9	13-1	C. I. Direct Blue 307	13-8
1-34	13-4 13-6	C. I. Direct Blue 199	13-10
1-36	13-6	C. I. Direct Blue 14	13-10
1-44	13-1	C. I. Direct Blue 199	13-11
1-46	13-6	C. I. Reactive Blue 231	13-14
1-48	13-5 13-4	C. I. Direct Blue 199 C. I. Acid Blue 9	13-13

In Table 14, the compound numbers of the magenta pigments are those of the compounds in Tables 1-6; the compound numbers of the yellow and black pigments are those of the compounds in Table 13.

[0093]

The magenta pigment of this invention can be obtained by publicly-known methods, such as the diazoification coupling method of diazoifying the raw material cyclic amino compound and coupling [it] with a naphthol, or the method of condensing a hydrazino compound with, for example, a 1,2-naphthoquinone derivative to make an azo pigment and reacting a metal compound, such as nickel chloride or copper sulfate, with the azo pigment. The inks of this invention can be prepared by using the pigments of the aforementioned pigment set, i.e., magenta, yellow, cyan, and, if desired, black. It is desirable for the quantities of the pigments contained in the recording liquids (inks) to be 0.1-10 wt%, preferably 0.5-7 wt%, and especially preferably 2-5 wt%, in toto, with respect to the total quantity of recording liquid. When light inks are used, it is desirable for the quantity of pigment contained in them to be about 0.1-2 wt% and preferably 0.1-1.5 wt%. Moreover, a plurality of pigments may be put into any arbitrary ink. Furthermore, in the magenta ink of this invention, the pigment shown by general formula (1) above is contained as a chelate compound with a metal element, but [this invention] also includes the case in which it is partially present in the recording liquid as a free pigment, without forming the chelate compound. By including the free pigment, it is possible, in some cases, to make the chelate compound present in a stable state. On the other hand, if the quantity is too great, the performance originally obtained as a metal chelate compound will be lost; therefore, [the free pigment] is present, it is ordinarily present in the proportion of about 1-5 wt% with respect to the recording liquid.

[0094]

Furthermore, as the aqueous medium used in the recording liquid (ink) of this invention, it is desirable to use a medium consisting of water and a water-soluble organic solvent; desirable examples of these water-soluble organic solvents contained in the water are ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol (weight average molecular weight approximately 190–400), glycerol, N-methylpyrrolidone, N-ethylpyrrolidone, 1,3-dimethylimidazolidinone, thiodiethanol, dimethylsulfoxide, ethylene glycol monoallyl ether, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, 2-pyrrolidone, sulfolan, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, etc. These water-soluble organic solvents are ordinarily used in the range of 1–45 wt% with respect to the total recording liquid. On the other hand, the water is used in the range of 50–95 wt% of the total quantity of the recording liquid.

[0095]

The rapid drying property of the recording liquid of this invention after printing and its printing quality can be improved by adding a compound selected from urea, thiourea, biuret, semicarbazide, etc., at 0.1–10 wt%, and preferably 0.5–5 wt%, of the total quantity of the recording liquid, or adding 0.001–5 wt% surface active agent.

[0096]

The ink set of this invention combines at least two inks containing the aforementioned pigments or two or more inks with different pigment concentrations in each pigment. A suitable ink set can be obtained by combining inks prepared on the basis of a pigment set which combines suitable pigments mentioned above.

[0097]

Working Examples

This invention will be explained in detail below by giving reference and working examples, but this invention is not limited to these working examples, as long as its gist is not exceeded.

[0098]

Reference Examples I

I. Production of pigment (1)

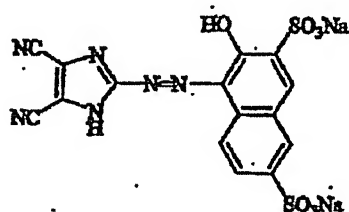
1: Synthesis of azo compound (Diazoified Coupling Example 1)

A solution of 206 ml water, 20 ml 35% hydrochloric acid, and 10.0 g 2-amino-4,5-dicyanoimidazole was cooled, and an aqueous solution of 5.5 g sodium nitrite dissolved in 12 ml water was added at 5–10°C to perform diazoification.

[0099]

The excess sodium nitrite was decomposed with sulfamic acid to obtain a diazo solution. A solution of 27.5 g disodium 2-naphthol-3,6-disulfonate dissolved in 284 ml water was prepared, and it was dropped into the aforementioned diazo solution, while the pH was adjusted to 8.0–9.0 with an aqueous solution of NaOH. The solids produced were filtered out, washed with water, and dried, to obtain 34.1 g of the compound shown in the structural formula (L1) below.

[0100]



[0101]

1: Synthesis of metal chelate pigments

Reference Example 1 Preparation of nickel chelate pigments

Forty-five milliliters water were added to 3.0 g of an azo pigment with structural formula (L1) and it was dissolved, with the pH adjusted to 10.0 with an aqueous NaOH solution. A solution of 0.72 g nickel(II) chloride hexahydrate/7 ml water was dropped into this solution at 15–25°C. During the reaction, the pH was adjusted to 9.0–10.0 with an aqueous NaOH solution. 1.0 g sodium chloride was added and the solids were filtered out. Forty-five milliliters water were added to the wet cake obtained, and it was heated and dissolved at 50–55°C. One hundred thirty milliliters isopropyl alcohol were added to the filtrate obtained, the precipitate was filtered out and dried, and 1.1 g of each of the nickel chelate compounds Nos. 1–5 shown in Table 1 were obtained. The peak absorption wavelength (in water) of the nickel chelate pigments obtained was 529.0 nm.

[0102]

Reference Example 2 Preparation of copper chelate pigments

Three hundred milliliters water were added to 10.0 g of an azo pigment with structural formula (L1) and it was dissolved, with the pH adjusted to 10.0 with an aqueous NaOH solution. Next, a solution of 1.73 g copper(II) chloride dihydrate/33 ml water was dropped into this solution. During the reaction, the pH was adjusted to 9.0–10.0 with an aqueous NaOH solution. Twenty grams sodium chloride were added and the solids were filtered out. The wet cake obtained was dissolved in water and isopropyl alcohol was added; the precipitate was filtered out and dried, and 5.0 g of each of the

copper chelate compounds Nos. 1-6 shown in Table 1 were obtained. The peak absorption wavelength (in water) of the nickel chelate pigments obtained was 544.0 nm.

[0103]

Reference Examples 3-19 Preparation of nickel chelate pigments

The nickel chelate pigments Nos. 1-9, 1-10, 1-14, 1-15, 1-34, 1-36, 1-38, 1-44, 1-45, 1-46, 1-48, 1-51, 1-52, and 1-53 of Table 1, Nos. 5-5 and 5-8 of Table 5, and No. 6-8 of Table 6 were prepared by the same method as in Reference Example 1.

[0104]

The peak absorption wavelengths of these chelate pigments in water were measured. Table 15 shows the chelate pigments prepared in the reference examples and their peak absorption wavelengths in water.

[0105]

Table 15

Reference Example No.	Pigment No.	Peak absorption wavelength (in water)
Reference Example 1	No. 1-5	529.0
Reference Example 2	No. 1-6	544.0
Reference Example 3	No. 1-9	521.0
Reference Example 4	No. 1-10	525.5
Reference Example 5	No. 1-14	531.0
Reference Example 6	No. 1-15	528.5
Reference Example 7	No. 1-34	514.0
Reference Example 8	No. 1-36	518.0
Reference Example 9	No. 1-38	528.0
Reference Example 10	No. 1-44	517.5
Reference Example 11	No. 1-45	528.0
Reference Example 12	No. 1-46	512.0
Reference Example 13	No. 1-48	513.0
Reference Example 14	No. 1-51	521.0
Reference Example 15	No. 1-52	519.0
Reference Example 16	No. 1-53	517.0
Reference Example 17	No. 5-5	577.0
Reference Example 18	No. 5-8	562.5
Reference Example 19	No. 6-8	561.5

[0106]

The mass spectrum of No. 1-34 was measured by the electrospray ion method, using a magnetic field mass spectrometer (JEOL Co., JMS-700). The principle peak was measured at $m/e=791$; this corresponded to the metal : azo compound = 1:2 complex of No. 1-34 (molecular weight 792.58 Ni).

[0107]

Reference Example 20 Preparation of copper chelate pigment

The copper chelate pigment No. 1-35 of Table 1 was prepared by the same method as in Reference Example 2. The peak absorption wavelength (in water) of the copper chelate pigment obtained was 549.5 nm.

[0108]

II. Preparation of pigment (2)

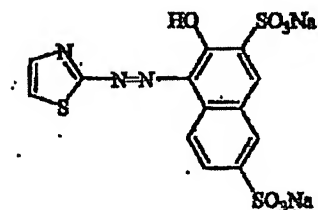
1: Synthesis of azo compound (Diazoified Coupling Example 2)

Forty milliliters acetic acid and 15 ml n-propionic acid were added to 2.96 g 2-aminothiazole sulfate and the result was cooled to -5°C . 6.4 g nitrosylsulfuric acid (43.8%) were added, while stirring at 0 – -5°C , and the result was stirred to obtain a diazo solution. The diazo solution obtained was added to a solution of 7.0 g disodium 2-naphthol-3,6-disulfonate dissolved in 300 ml ice water. A 20% aqueous NaOH solution was added at 5°C ; the pH was neutralized to 3 and coupling was performed. Forty grams sodium chloride were added, and the solids were filtered out.

[0109]

The yellow cake obtained was re-dispersed in water (volume 200 ml) and the pH was adjusted to 9.0 with an aqueous NaOH solution. Three hundred milliliters isopropyl alcohol were added and the pigment which precipitated out was filtered out, washed with a water/isopropyl alcohol = 1/1 mixture, and dried. 7.48 g azo pigment with the structural formula (L2) below were obtained.

[0110]



[0111]

2: Synthesis of metal chelate pigments

Reference Example 21 Preparation of nickel chelate pigment

Forty milliliters water were added to 1.53 g of the pigment of structural formula (L2); it was dissolved with the pH adjusted to 10.0 with an aqueous NaOH solution. Next, an aqueous solution of 0.792 g nickel(II) chloride hexahydrate was dropped into this solution. During the reaction, the pH was adjusted to 5.0–6.0 with acetic acid, and stirring was performed. After the raw material disappeared, the reaction solution was added to 80 ml isopropyl alcohol; the precipitating pigment was filtered out, washed with a mixture of water/isopropyl alcohol = 1/2, and dried. 1.63 g of the nickel chelate pigment No. 3-1 of Table 3 were obtained. The peak absorption wavelength (in water) of the nickel chelate pigment obtained was 545.5 nm.

[0112]

Reference Examples 22–29 Preparation of nickel chelate pigments

The nickel chelate pigments Nos. 2-6 of Table 2, 3-12 of Table 3, 4-1, 4-2, and 4-15 of Table 4, and 5-1, 5-2, and 5-3 of Table 5 were prepared in the same manner as in Reference Example 21. The peak absorption wavelengths in water of the nickel chelate pigments obtained were measured; the chelate pigments prepared in each reference example and their peak absorption wavelengths in water are shown in Table 16 below.

[0113]

Table 16

Reference Example No.	Pigment No.	Peak absorption wavelength (in water)
Reference Example 20	No. 1-35	549.5
Reference Example 21	No. 3-1	545.5
Reference Example 22	No. 2-6	521.5
Reference Example 23	No. 3-12	554.5
Reference Example 24	No. 4-1	531.0
Reference Example 25	No. 4-2	527.5
Reference Example 26	No. 4-15	527.5
Reference Example 27	No. 5-1	504.5
Reference Example 28	No. 5-2	507.5
Reference Example 29	No. 5-3	561.0

[0114]

Reference Examples II Preparation of recording liquid

(1) Preparation of recording liquid (ink 1)

Water was added to 10 parts by weight diethylene glycol, 3 parts by weight diethylene glycol monobutyl ether, and 3.0 parts by weight of the aforementioned No. 1-5 nickel chelate pigment obtained in Reference Example 1 and the pH was adjusted to 9 with an aqueous solution of sodium hydroxide to make a total quantity of 100 parts by weight. This composition was thoroughly mixed and dissolved and pressure-filtered with a Teflon™ filter with a pore diameter of 1 μ m, after which a degassing treatment was performed with a vacuum pump and an ultrasound washing machine to prepare a recording liquid. The pH of the recording liquid was 7.5.

[0115]

Evaluation of saturation of printed material

Using the recording liquid obtained and an ink jet printer (trade name PM-750C, Seiko-Epson Co.), ink jet recording was performed on electronic copying paper (trade name 4024 Paper, Xerox Co.), super-fine paper (trade name MJA4SP1, Seiko-Epson Co.), super-fine glossy paper (trade name JBA4SP3, Seiko-Epson Co.), and special photoprint paper (trade name PMA4SP1, Seiko-Epson Co.). The saturations of the printed materials obtained were measured with a Macbeth density meter (GretagMacbeth SPM50, Macbeth Co.) and quantified in the form of C* values. Here, the C* values are numerical values showing the height or depth of the saturation of the image; the larger the nu-

merical values are, the higher the saturations are. In the case of the special photoprint paper, a good result, a C^* value of 77.6, was obtained with this measurement. The evaluations were performed by methods (a)–(c) explained below.

[0116]

(a) Light resistance of recorded image: Using a xenon fadometer (Atlas Co.), the recording paper (printed material) was irradiated for 800 hours with an energy of 150–160 KJ/m^2 , and the degree of fading was measured by taking measurements before and after the exposure with a Macbeth concentration meter (GretagMacbeth SPM50, Macbeth Co.). The results were quantified in the form of ΔE values. Here, the ΔE values are numerical values showing the degrees of fading; the larger the numerical values are, the greater the degrees of fading are, i.e., the lower the light resistances of the images are. In the case of the special photoprint paper, a good result, a ΔE value of 2.0, was obtained with this measurement.

[0117]

(b) Indoor discoloration resistance (ozone resistance) of recorded image: The printed material was left for 2 hours in an environment of 50–60% humidity in a vessel protected from light and with an ozone concentration of 3 ppm; the degree of discoloration was measured by taking measurements before and after the exposure with a Macbeth concentration meter (GretagMacbeth SPM50, Macbeth Co.). The results were quantified in the form of ΔE values. In the case of the special photoprint paper, a good result, a ΔE value of 11.0, was obtained with this measurement.

(c) Storage stability of recording liquid: The recording liquid was sealed in a Teflon™ container and left for 1 month at 5°C or 60°C, after which the changes were measured. No precipitation of undissolved substance was observed.

[0118]

(2) Preparation of recording liquid

The preparation of the recording liquid, printing, and measurement of the saturation of the printed material were performed in the same manner as in the case of the ink 1, except that the azo metal chelate compounds produced in Reference Examples 12, 13, 14, and 15 were used instead of the pigment used in ink 1. As a result, good results were obtained, as shown in Table 9, with the special photoprint paper. When the other evaluations were performed in the same manner by methods (a)–(c), good results were obtained, as shown in Table 17, with the special photoprint paper.

[0119]

Table 17

Pigment No.	Saturation (C*)	Light resistance (ΔE)	Indoor discoloration resistance (ΔE)	Storage stability of recording liquid
No. 1-5	77.6	2.0	11.0	Good
No. 1-6	76.5	2.1	13.5	Good
No. 1-9	67.4	1.5	3.8	Good
No.1-14	75.4	2.4	—	Good
No. 1-34	72.4	1.2	4.6	Good
No. 1-36	72.0	1.9	6.2	Good
No. 1-46	72.4	10.7	11.1	Good
No. 1-48	73.5	2.8	2.6	Good
No. 1-51	74.7	3.6	2.1	Good
No. 1-52	71.3	1.3	11.2	Good

[0120]

Comparison Example

Using a commercial ink jet printer (trade name PM-750C, Seiko-Epson Co.), ink jet recording was performed on special ink jet photopaper (trade name PR-101, Canon Co.). The printing was performed with two colors, magenta and black; beta printing was performed so that the printing density was in the neighborhood of 1 by the OD value. With the printer used here, the two ink colors, magenta and cyan, were each set at dark and light inks, and the black and yellow inks were added. Thus, an ink set consisting of a total of 6 inks were used, as pure inks. These pure inks were taken as the comparison inks.

[0121] Evaluation of Printed Material

Light resistance of printed material

Using a xenon fadometer (Atlas Co.), the printed material obtained with the aforementioned recording was exposed to a xenon light for 80 hours, and the degree of fading was measured by taking measurements before and after the exposure with a GretagMacbethSPM50. The results were quantified in the form of the ΔE value and the residual magenta OD rate. Here, the ΔE value is a numerical value which shows the overall degree of discoloration of the image; the greater the numerical value, the greater the degree of discoloration, that is, the lower the light resistance of the image. On the other hand, the residual magenta OD rate is a numerical value which quantifies the degree of

fading of the magenta component; the closer it is to 100%, the lower the degree of fading of the magenta component is, that is, the less the magenta component undergoes decomposition. In other words, it shows that the light resistance of the magenta component of the image is high.

[0122]

In this comparison example, the printing concentration of the magenta printed part had an OD value of 1.1. As a result of the light resistance test, the ΔE value was 15.5 and the residual magenta OD rate was 69%. On the other hand, the printing concentration of the black printed part had an OD value of 1.1. The results of the light resistance test were a ΔE value of 36.4 and a residual magenta OD rate of 49%. That is, the magenta component of the mixed-color part faded much more than the part printed with magenta alone. This was thought to be due to a phenomenon in which the fading of the magenta was accelerated by the catalytic actions of the other pigments surrounding it, that is, catalytic fading.

[0123]

Working Example

Preparation of recording liquid (magenta)

Water was added to 10 parts by weight diethylene glycol, 3 parts by weight diethylene glycol monobutyl ether, and 2.4 parts by weight No. 1-34 nickel chelate pigment of Table 1. The pH was adjusted with an aqueous sodium hydroxide solution to make a total quantity of 100 parts by weight. This composition was thoroughly mixed and dissolved and pressure-filtered with a TeflonTM filter with a pore diameter of 1 μm , after which it was subjected to a degassing treatment with a vacuum pump and an ultrasound washing machine to prepare a dark magenta recording liquid. The same operations were performed except the quantity of this pigment was made 0.6 part by weight to prepare a light magenta recording liquid. At this time, the concentrations of the pigments were prepared so that the ink optical densities (OD values) were equal to the values of the pure ink of the printer used.

[0124]

A printing test and light resistance evaluation were performed in the same manner as in the aforementioned comparison example, except that the concentration and the light magenta recording liquid prepared as described above were used instead of the concentration and light magenta ink used in the printer shown in the comparison example. As a result, the printing concentration of the magenta printed part had an OD value of 0.9. The results of the light resistance test were good: the ΔE value was 3.6 and the residual magenta OD rate was 92%. On the other hand, the printing concentration of the black printed part had an OD value of 1.1. The results of the light resistance test were a ΔE value of 12.1 and a residual magenta OD rate of 93%. That is, the degree of fading of the magenta did not become larger even in the black image obtained by over-

printing the other colors (yellow, cyan, etc.). The red tinge in the mixed-color part, such as that seen in earlier systems, disappeared rapidly, and no undesirable behavior was observed; that is, a color balance was reached.

[0125]

Combinations were made by using the recording liquids prepared in recording liquid preparations (1) and (2) of Reference Examples II above, instead of the aforementioned magenta recording liquid, were used. As the cyan pigment, C. I. Direct Blue 199 was used, and as the yellow pigment, pigment 13-3 in Table 13 was used. It was found that equally good recorded images were obtained in this case, also. Moreover, it was found that similarly good recorded images were obtained when the recording liquids consisting of the pigment combinations shown in Table 14 were used.

[0126]

Effectiveness of Invention

When the pigment set, ink set, or recording method of this invention is used, printed materials with good fading resistances are obtained in both the mixed-color parts and the light-color parts, and bright recordings can be obtained when the recording is performed on ordinary and special papers.

Continuation of first page:

Inventor:	Tomohiro Kayano Mitsubishi Chemicals Corp. 1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa Pref.
“	Tomio Yoneyama Mitsubishi Chemicals Corp. 1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa Pref.
F Themes (Reference)	2C056 EA13 EE08 FC01 FC02 2H086 BA55 4J039 BA04 BA38 BA39 BC29 BC33 BC39 BC40 BC42 BC44 BC50 BC51 BC53 BC54 BC55 BC59 BC64 BC65 BC71 BC73 BC75

BC77 BC79 BE06 EA15 EA16
EA17 EA19 GA24

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-371213
(P2002-371213A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 67/22	A 4 J 0 3 9
C 0 9 B 67/22			C
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
		審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 54 頁)	
(21) 出願番号	特願2001-182134 (P2001-182134)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成13年6月15日 (2001. 6. 15)	(72) 発明者	清水 渡 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	山田 昌弘 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
		(74) 代理人	100068065 弁理士 長谷川 一 (外3名)
		最終頁に続く	

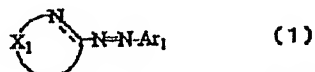
(54) 【発明の名称】 色素セット、インクセット並びに記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録において、優れた印字品位、鮮明な色調で高濃度、耐光性、室内変褪色性が良好で、しかも長期間保存した後も堅牢性と褪色バランスが良好な画像が得られる色素セット、インクセット、及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 色素ユニットとして下記一般式 (1) で表されるアゾ系化合物と金属元素とから形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であるマゼンタ色素、イエロー色素及びシアン色素を含むことを特徴とする色素セット、該色素セットによるインクセット及びこれを用いた記録方法。

【化1】



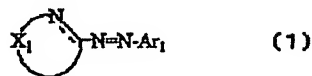
(式中、X₁ は少なくとも1つの5～7員環の複素環を形成する複数個の原子を表し、ピリジン環以外の複素環である。X₁ を含む複素環は複素環上に置換基を有していてもよく、複素環上の置換基がさらに縮合して縮合環

を形成してもよい。Ar₁ は置換基を有するナフチル基を表す。)

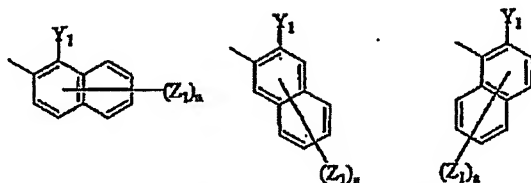
【特許請求の範囲】

【請求項1】 色素ユニットとして下記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と金属元素とから形成される水溶性アゾ金属キレート化合物である少なくとも1種類のマゼンタ色素、少なくとも1種類のイエロー色素、及び少なくとも1種類のシアン色素を含むことを特徴とする色素セット。

【化1】



(一般式(1)は分子内に少なくとも1個以上の親水性



【請求項2】 一般式(1)において、 X_1 を含む複素環が、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ベンゾチアゾール環、ベンズオキサゾール環、またはベンズイミダゾール環であることを特徴とする請求項1に記載の色素セット。

【請求項3】 一般式(1)において、 X_1 を含む複素環は1個以上の置換基を有していても良く、複素環上の置換基は各々独立に、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアララルキル基、置換されていてもよいアリル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、置換されていてもよいカルバモイル基、置換されていてもよいアシル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ホスホノ基、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、及びチオシアナト基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の色素セット。

【請求項4】 前記一般式(2)～(4)において、 Y_1 は、水酸基、カルボキシル基、置換されていてもよいアミノ基、スルホ基、カルバモイル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基、または置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか

基を有するアゾ系化合物であり、 X_1 は少なくとも1つの5～7員環の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表すが、 X_1 を含む複素環はピリジン環以外の複素環である。 X_1 を含む複素環は複素環上に置換基を有していてもよく、複素環上の置換基がさらに縮合して縮合環を形成してもよい。 X_1 を含む縮合複素環は置換されていてもよい。 Ar_1 は下記一般式(2)～(4)から選ばれるナフチル基を表す。 Y_1 はキレート化基を表し、 Z_1 は互いに異なってもよい任意の置換基を表し、 a は0～6の整数を表す。)

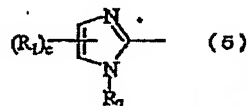
【化2】

(3)に記載の色素セット。(4)

【請求項5】 前記一般式(2)～(4)において、 Z_1 は各々独立に、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、置換されていてもよいアミノ基、ウレイド基、置換されていてもよいアシルアミノ基、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基、置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基、ホスホノ基、スルホ基、及び置換されていてもよいスルファモイル基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の色素セット。

【請求項6】 一般式(1)において、 X_1 を含む複素環が下記一般式(5)で表されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の色素セット。

【化3】

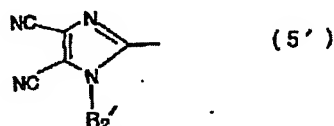


(式中、 R_1 は互いに異なっても良く、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアララルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、置換されていてもよいアシル基、シアノ基、置換されてい

てもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、及びチオシアナト基から選ばれる基であり、 R_1 はさらにイミダゾール環とともに縮合環を形成していても良い。 c は0~2の整数を表す。 R_2 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアリル基を表す。)

【請求項7】 一般式(5)が、下記一般式(5')であることを特徴とする請求項6に記載の色素セット。

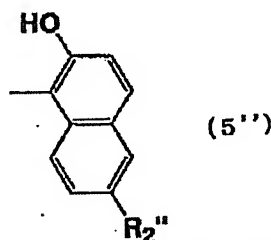
【化4】



(式中、 R_2' は水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す)

【請求項8】 Ar_1 が下記一般式(5'')で表されることを特徴とする請求項7に記載の色素セット

【化5】



(式中、 R_2'' はスルホ基、および置換されていてもよいスルファモイル基を表す)

【請求項9】 一般式(1)において、 X_1 を含む複素環が下記一般式(6)で表されることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の色素セット。

【化6】



(式中、 R_3 は互いに異なっても良く、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、シアノ基、

またはスルホ基を表す。 d は0~2の整数を表す。 R_4 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。)

【請求項10】 一般式(1)において、 X_1 を含む複素環が、下記一般式(7)で表されることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の色素セット。

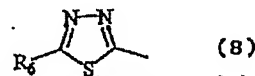
【化7】



(式中、 R_5 は互いに異なっても良く、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、水酸基、置換されていてもよいアシル基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、または置換されていてもよいアリールチオ基を表し、 R_6 はさらにチアゾール環とともに縮合環を形成していても良い。 e は0~2の整数を表す。)

【請求項11】 一般式(1)において、 X_1 を含む複素環が、下記一般式(8)で表されることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の色素セット。

【化8】

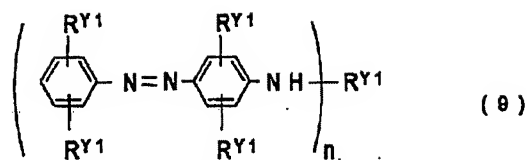


(式中、 R_6 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基、または置換されていてもよいアルキルスルホニル基を表す。)

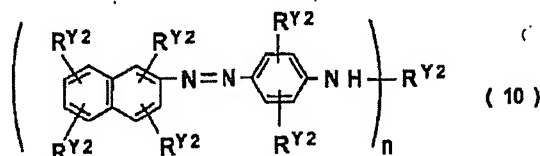
【請求項12】 水溶性アゾ金属キレート化合物はニッケル、銅またはコバルトから選ばれる金属元素から形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であることを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の色素セット。

【請求項13】 イエロー色素は、下記一般式(9)~(12)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種類のアゾ化合物のイエロー色素を含むことを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載の色素セット。

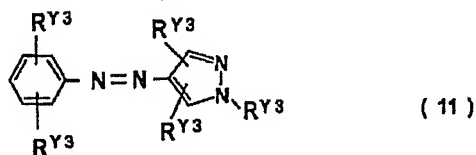
【化9】



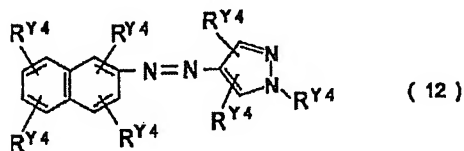
(式中R^{Y1}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{Y1}は各々異なっている場合でも同一でも良く、nは1又は2を表す。)
【化10】



(式中R^{Y2}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{Y2}は各々異なっている場合でも同一でも良く、nは1又は2を表す。)
4のいずれかに記載の色素セット。
【化11】



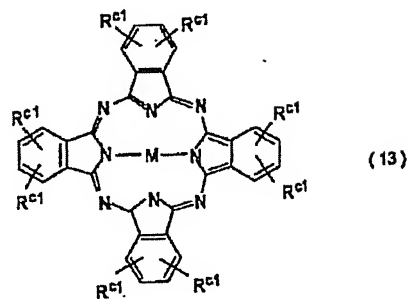
(式中R^{Y3}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{Y3}は各々異なっている場合でも同一でも良い。)
【化12】



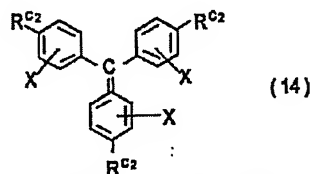
(式中R^{Y4}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{Y4}は各々異なっている場合でも同一でも良い。)

【請求項14】 一般式(9)～(12)の各式においてR^{Y1}～R^{Y4}の少なくともひとつが、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、スルファモイル基、置換されていても良いスルホニル基、置換されていても良いカルボニル基、置換されていても良いトリアジニル基、置換されていても良いC₁～C₄アルキル基、置換されていても良いC₁～C₄アルコキシ基、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いアミノ基のうちの何れかであることを特徴とする請求項13に記載の色素セット。

【請求項15】 シアン色素は、下記一般式(13)～(14)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種類のシアン色素を含むことを特徴とする、請求項1～1



(式中R^{C1}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{C1}は各々異なっている場合でも同一でも良く、Mは金属原子を表す。)
【化14】



(式中R^{C2}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{C2}は各々異なっている場合でも同一でも良い。)

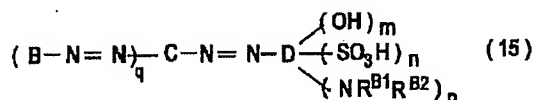
【請求項16】 一般式(13)～(14)の各式においてR^{C1}、R^{C2}の少なくともひとつが、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、スルファモイル基、置換されていても良いスルホニル基、置換されていても良いカルボニル基、置換されていても良いトリアジニル基、置換されていても良いC₁～C₄アルキル基、置換されていても良いC₁～C₄アルコキシ基、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いアミノ基のうちの何れかであることを特徴とする請求項15に記載の色素セット。

【請求項17】 色素ユニットとして、更に少なくともも

1種類のブラック色素を含むことを特徴とする請求項1～16に記載の色素セット。

【請求項18】 ブラック色素は、少なくともカーボンブラックを含むことを特徴とする請求項17記載の色素セット。

【請求項19】 ブラック色素が下記一般式(15)～



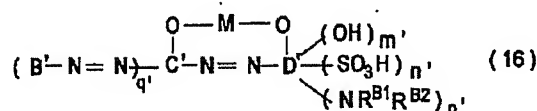
(式中、B、C及びDは、各々独立に芳香環を表し、更に任意の置換基を有していても良い。mは0～1、nは0～3、pは0～2、qは0～4の整数を表す。Bが複数存在する場合、各々のBは同一であっても異なっても

(16)で表され、分子内に少なくとも1個以上の親水性基を有する化合物である少なくとも1種類のブラック色素を含むことを特徴とする請求項17又は18に記載の色素セット。

【化15】

ても良い。R^{B1}及びR^{B2}は各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。)

【化16】



(式中、B'、C'及びD'は、各々独立に芳香環を表し、更に任意の置換基を有していても良い。m'は0～1、n'は0～3、p'は0～2、q'は0～4の整数を表す。B'が複数存在する場合、各々のB'は同一であっても異なっても良い。R^{B1}及びR^{B2}は各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。Mは3座以上の配位をとることもでき、その場合、Mは一般式(16)中の任意の置換基もしくは結合部分から、又は任意の配位子により、任意の配位子対金属の比率で配位していても良い。Bが複数存在する場合におけるアゾ基をはさんで隣り合うB同士、又はB'とC'に、-O-M-O-の形で金属イオンが更に配位していても良い。)

【請求項20】 一般式(15)～(16)の各式においてR^{B1}及びR^{B2}の少なくともひとつが、水素原子、置換されていても良いスルホニル基、置換されていても良いカルボニル基、置換されていても良いトリアジニル基、置換されていても良いC₁～C₄アルキル基、置換されていても良いC₁～C₄アルコキシ基、置換されていても良いフェニル基のうちの何れかであることを特徴とする請求項19に記載の色素セット。

【請求項21】 水溶性アゾ金属キレートのマゼンタ色素は、更に、一般式(1)で表されるアゾ系色素を併有することを特徴とする請求項1～20に記載の色素セット。

【請求項22】 請求項1～21のいずれかひとつに記載の色素セットにおける各色素ユニットのイエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素、及び場合によりブラック色素を、個別に含有する各インクから構成されることを特徴とするインクセット。

【請求項23】 イエロー色素、マゼンタ色素及びシアン色素の各インクを含むインクセットにおいて、各インク

の少なくともひとつが濃色インクと淡色インクの組合せからなる場合、マゼンタ色素の淡色インクに、請求項1～12及び21のいずれかに記載のマゼンタ色素が含まれていることを特徴とする、請求項22に記載のインクセット。

【請求項24】 請求項22又は23に記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は色素セット、インクセット、及びこれを用いたインクジェット記録方法に関するものである。詳しくは、特にインクジェット記録に適した水溶性アゾ金属キレート化合物を含むマゼンタ色素を色素ユニットとして含む少なくとも3色の色素ユニットからなる色素セット、各色素のインクからなるインクセット、及びこれを用いたインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】直接染料や酸性染料等の水溶性染料を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う、いわゆるインクジェット記録方法が実用化されている。この記録液に関しては、電子写真用紙のPPC(プレインペーパーコピー)用紙、ファンホールド紙(コンピューター等の連続用紙)等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち、印字にじみがなく輪郭のはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であり、従って使用できる溶剤が著しく制限される。

【0003】記録液用の染料に関しては、上記のような限られた溶剤に対して充分な溶解性を有すると共に、記

録液として長期間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の彩度及び濃度が高く、しかも耐水性、耐光性、室内変色性に優れていること等が要求されている。従来より使用されている直接染料は、色調が不鮮明であり、逆に色調の鮮明な酸性染料は耐光性が劣る傾向にあり、更に、従来より、含金属アゾ系の色素は耐光性は良好であるが、色調がくすみ、不鮮明で色調が優れない。そこで、記録液用の色素として、特に色調と耐光性の両者を満足するインクジェット記録用色素の開発が望まれていた。

【0004】一方、インクジェット記録方法において、フルカラー画像を形成するには、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の3原色、或いはこれにブラック（Bk）を加えた4色のインクを使用し、各々のインクの吐出量を制御することにより、被記録材上で、これらの色が混色されて画像を形成する。更に、フルカラー画像の形成に際しては、色の違いだけでなく、色の濃淡も表現する必要があるが、濃淡部は、通常、色素濃度の異なる2種以上のインクを用いて形成される。しかし、従来のインクジェット記録用色素のセットに関しては、光照射による画像の褪色、即ち耐光性が乏しいことが問題となっており、とりわけ、色素濃度の低いインクを用いる淡色部の耐光性が低いことが問題であった。更に、フルカラー画像の褪色については、その色を構成する原色の褪色バランスが揃っていないことが求められている。ところが、従来の色素、とりわけマゼンタ色素は、シアン色素とくにフタロシアニン系色素によるキャタリティックフェードを受けがちであり、混色部分のマゼンタのOD（印字濃度）が、マゼンタ色素単独の堅牢性から予想される褪色度合いより甚だしく褪色してしまうという傾向があった。この欠点を補うべく、種々のマゼンタ色素を用いたインクセットが提案されてきたが、彩度、色相と堅牢性を兼ね備えた満足な性能を得るには至っていなかった。なお、本明細書中では、以下、上記3原色の色素及びブラック色素の各色素を色素ユニット、2種以上の各色素の組合せたものを色素セット、各色素を含むインクの2種以上組合せたもの及び色素濃度の異なる2種以上のインクを組合せたものをインクセットと称する。

【0005】例えば特開2000-256587号公報には、マゼンタとシアンの混色印字物の耐光堅牢度を改良した例が示され、従前の技術に比べるといくらかは改善されたことが伺われる。しかし、画像の耐光堅牢性試験結果によれば、シアンに比べマゼンタは約3倍といった大きな色差すなわち大きな変褪色度合いしか得られて

おらず、未だ改良すべき余地が残っていた。

【0006】一方、米国特許6,053,969号公報には、イエロー、シアン、マゼンタ各色素の種類を特定した色素セットやインクセットの例が記載されている。しかし、マゼンタ色素が有する上記したような混色画像の堅牢性の問題に関しては何等認識されておらず、まして本願発明におけるような特定のマゼンタ色素を用いることについての記載はもちろん示唆するものも無い。

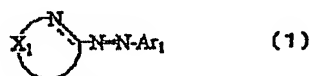
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクジェット記録方法によりフルカラー記録した場合に、印字品位が良好であると共に、記録画像の色調が鮮明で濃度が高く、耐光性に優れており、室内変色が少なく、しかも長期間保存した場合にも堅牢性と褪色バランスが良好な画像が得られる色素セット、インクセット、及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは特定のアゾ系化合物と金属元素とのアゾキレート化合物である水溶性色素をマゼンタ色素として含む色素セットを使用することにより上記目的を達成した。即ち本発明の要旨は、色素ユニットとして下記一般式（1）で表されるアゾ系化合物と金属元素とから形成される水溶性アゾ金属キレート化合物である少なくとも1種類のマゼンタ色素、少なくとも1種類のイエロー色素、及び少なくとも1種類のシアン色素を含むことを特徴とする色素セットに存する。

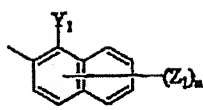
【化17】



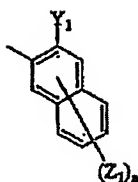
【0009】（一般式（1）は分子内に少なくとも1個以上の親水性基を有するアゾ系化合物であり、 X_1 は少なくとも1つの5～7員環の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表すが、 X_1 を含む複素環はピリジン環以外の複素環である。 X_1 を含む複素環は複素環上に置換基を有していてもよく、複素環上の置換基がさらに縮合して縮合環を形成してもよい。 X_1 を含む縮合複素環は置換されていても良い。 Ar_1 は下記一般式（2）～（4）から選ばれるナフテル基を表す。 Y_1 はキレート化基を表し、 Z_1 は互いに異なっても良い任意の置換基を表し、 a は0～6の整数を表す。）

【0010】

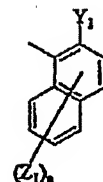
【化18】



(2)



(3)



(4)

【0011】本発明の他の要旨は、上記色素セットにおける各色素ユニットのイエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素、及び場合によりブラック色素を、個別に含有する各インクから構成されることを特徴とするインクセット、並びに該インクセットを用いたインクジェット記録方法に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の色素セットは、マゼンタ、イエロー、シアンの3原色色素及びブラック色素からなる色素ユニットにより構成される。本発明におけるマゼンタ色素の金属キレート色素は、前記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と、金属元素から形成される水溶性のアゾ金属キレート化合物である。分子量が通常4000以下のものが好ましく、なかでも溶解性、保存安定性、印字濃度等を総合的に考慮すると、300以上、2000以下程度のものが好ましい。前記一般式(1)において、 X_1 は、少なくとも1つの5～7員環の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表すが、 X_1 を含む複素環は、ピリジン環以外の複素環である。 X_1 を含む複素環は、好ましくはイミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ベンゾチアゾール環、ベンズオキサゾール環、またはベンズイミダゾール環等である。中でも、 X_1 を含む複素環がイミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環であるのが好ましい。

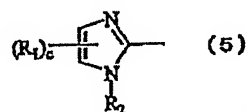
【0013】 X_1 を含む複素環は複素環上に1個以上の置換基を有していてもよく、複素環上の置換基がさらに縮合して縮合環を形成してもよい。その場合、複素環上の置換基は各々独立に、置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、トリフルオロメチル基等)、置換されていてもよいアリール基(好ましくは炭素数6～10のアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基等)、置換されていてもよいアラルキル基(ベンジル基等、好ましくは総炭素数7～10のもの)、置換されていてもよいアリル基(例えばビニル基、2-プロペニル基等)、置換されていてもよいアルコキシ基(好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、置換されていてもよいアリールオキシ基(例えば、フェノキシ基

等)、置換されていてもよいアシルオキシ基(好ましくはアセチルオキシ基等の炭素数2～7のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、置換されていてもよいカルバモイル基、置換されていてもよいアシル基(例えばアセチル基等の炭素数2～10のアシル基等)、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基等の炭素数2～7のアルカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、ホスホノ基、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1～6のアルキルチオ基)、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基(例えばメチルスルホキシ基、エチルスルホキシ基等の炭素数1～6のアルキルスルホキシ基等)、置換されていてもよいアルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基等の炭素数1～6のアルキルスルホニル基等)、またはチオシアナト基から選ばれるのが好ましい。

【0014】中でも、一般式(1)において、 X_1 を含む複素環が下記一般式(5)～(8)で表される金属キレート色素であるのが好ましい。

【0015】

【化19】

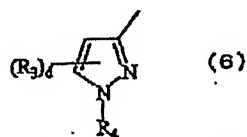


【0016】(式中、 R_1 は互いに異なっても良く、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、置換されていてもよいアシル基、シアノ

基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、及びチオシアナト基から選ばれる基であり、 R_1 はさらにイミダゾール環とともに縮合環を形成していても良い。 c は0~2の整数を表す。 R_2 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアリル基を表す。) 中でも、 R_1 が置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、またはシアノ基である場合が好ましく、 R_2 が水素原子または置換されていてもよいアルキル基である場合が好ましい。最も好ましくは、 c が2であり、2個の R_1 がともにシアノ基であり、かつ R_2 が水素原子または置換されていてもよいアルキル基である場合である。

【0017】

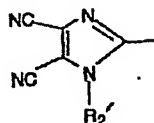
【化20】



【0018】(式中、 R_1 は互いに異なっても良く、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアララルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、シアノ基、またはスルホ基を表す。 d は0~2の整数を表す。 R_4 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。)

【0019】

【化21】



(式中、 R_2' は水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す)

【0024】また、一般式(1)における Ar_1 は、前記一般式(2)~(4)で表されるナフチル基であり、 Y_1 はキレート化基を表す。 Y_1 は、好ましくは水酸基、カルボキシル基、置換されていてもよいアミノ基(例えばアミノ基、メチルアミノ基、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基等)、スルホ基、カルバモイル基、置換されていてもよいアルコキシ基(例えばメトキ

【0020】(式中、 R_5 は互いに異なっても良く、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアララルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、水酸基、置換されていてもよいアシル基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、または置換されていてもよいアリールチオ基を表し、 R_5 はさらにチアゾール環とともに縮合環を形成していても良い。 e は0~2の整数を表す。) 好ましくは R_5 が置換されていてもよいアルキル基である場合、 $e=0$ で R_5 が無い場合、あるいは R_5 がチアゾール環とともに縮合環を形成している場合が望ましい。

【0021】

【化22】



【0022】(式中、 R_6 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアララルキル基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基、または置換されていてもよいアルキルスルホニル基を表す。) R_6 は好ましくは水素原子、または置換されていてもよいアルキル基であるのが望ましい。

【0023】前記一般式(5)~(8)で表される複素環のうち、好ましくは一般式(5)で表されるイミダゾール環であるのが望ましい。特に、一般式(5)が、下記一般式(5')であるものが好適である。

【化23】

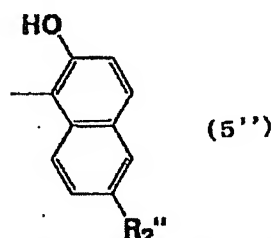
シ基、カルボニル基、2-ヒドロキシエトキシ基等)、置換されていてもよいアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、2-ヒドロキシエチルチオ基等)、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基(例えばメチルスルホニルアミノ基等)、または置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基(例えばベンゼンスルホニルアミノ基等)である。 Y_1 が水酸基である場合がさらに好ましい。

【0025】前記一般式(2)~(4)における Z_1 は

各々独立に、置換されていてもよいアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基等）、置換されていてもよいアリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、置換されていてもよいアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基等の炭素数2～7のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基等）、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、カルボキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基（例えばカルバモイル基、置換されていてもよいカルボキシアニリド基（3-スルホカルボキシアニリド基等）、水酸基、置換されていてもよいアミノ基（例えばアミノ基、メチルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルアミノ基等）、ウレイド基、置換されていてもよいアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基等の炭素数2～7のアルカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基（例えばメチルスルホニルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルスルホニルアミノ基等）、置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基（例えばフェニルスルホニルアミノ基、4-メチルスルホニルアミノ基等）、ホスホノ基、スルホ基、及び置換されていてもよいスルファモイル基（例えばスルファモイル基、N, N-ビス（カルボキシメチル）スルファモイル基等）から選ばれる基であるのが好ましい。aは0～6の整数を表す。

【0026】Z₁は、好ましくはカルボキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、スルホ基または置換されていてもよいスルファモイル基である。また、一般式(2)～(4)で表されるナフチル基のうち、一般式(2)または(4)が好ましい。特に、Ar₁が下記一般式(5'')で表されるものが好適に用いられる。

【化24】



(式中、R₂''はスルホ基、および置換されていても

よいスルファモイル基を表す)一般式(1)で表されるアゾ系化合物は、分子内に親水性基を少なくとも1個以上有する化合物である。かかる親水性基としては、例えばスルホ基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、ホスホノ基等が挙げられるが、これらの中でスルホ基又はカルボキシ基が好ましい。

【0027】本発明において(1)で表されるアゾ系化合物とキレート化合物を形成する金属としては、例えば銀(I)、アルミニウム(III)、金(III)、セリウム(III、IV)、コバルト(II、III)、クロム(III)、銅(I、II)、ユウロピウム(III)、鉄(II、III)、ガリウム(III)、ゲルマニウム(IV)、インジウム(III)、ランタン(III)、マンガン(II)、ニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II、IV)、ロジウム(II、III)、ルテニウム(II、III、IV)、スカンジウム(III)、ケイ素(IV)、サマリウム(III)、チタン(IV)、ウラン(IV)、亜鉛(II)、ジルコニウム(IV)等が挙げられる。好ましくはニッケル(II)、コバルト(II、III)、銅(II)が挙げられる。金属錯体の製造に用いる金属塩の陰イオンとしてはCl⁻、Br⁻、CH₃COO⁻、SO₄²⁻等の一価または二価の陰イオンが挙げられる。


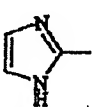
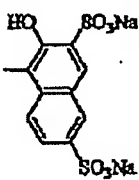
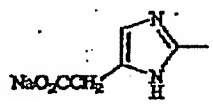
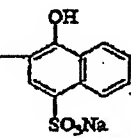
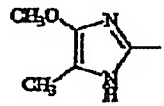
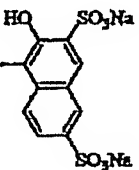
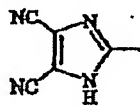
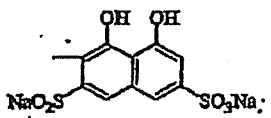
【0028】本発明で使用される色素は遊離酸型のまま使用してもよいが製造時、塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい。また酸基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基で置換されていてもよいアンモニウム塩、又は有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2～4のアルキレンイミン単位を2～10個有するポリアミン等があげられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。

【0029】また、本発明で使用する色素の構造において、その1分子中に酸基が複数個含まれる場合は、その複数の酸基は塩型あるいは酸型であり互いに異なるものであってもよい。これ等の色素の具体例としては、例えば以下の表-1から表-6に示す構造の色素が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】

【表1】


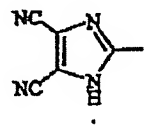
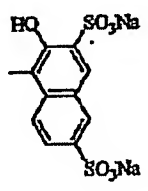
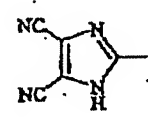
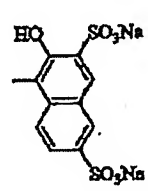
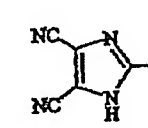
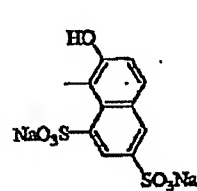
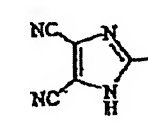
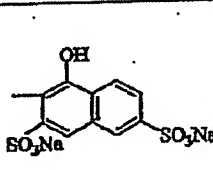
表 - 1

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-1			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-2			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-3			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-4			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0031】

【表2】


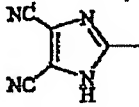
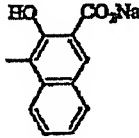
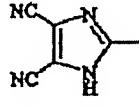
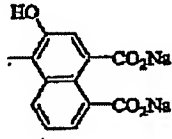
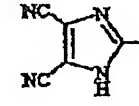
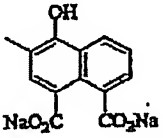
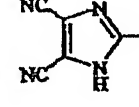
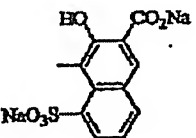
表-1 (つづき)

Na		-Ar ₁	金属化合物
1-5			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-6			CaCl ₂ · 2H ₂ O
1-7			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-8			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0032】

【表3】


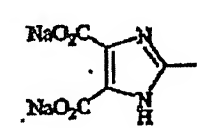
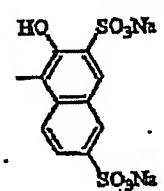
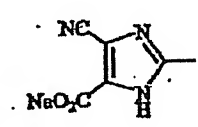
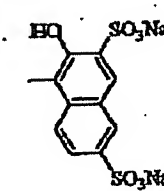
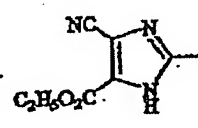
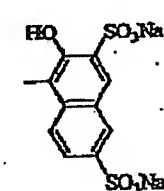
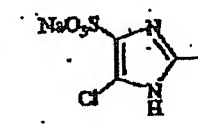
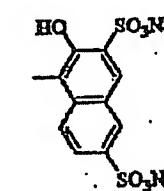
表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-9			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-10			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-11			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-12			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0033】

【表4】


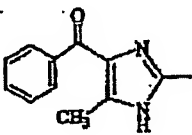
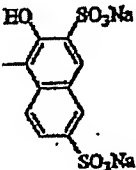
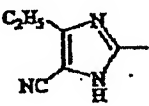
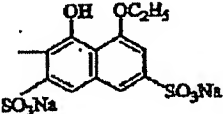
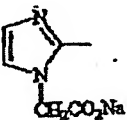
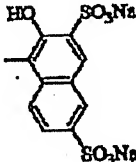
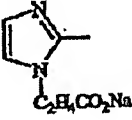
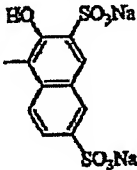
表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-13			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-14			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-15			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-16			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0034】

【表5】


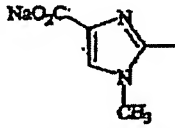
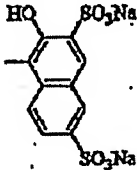
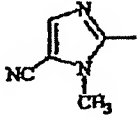
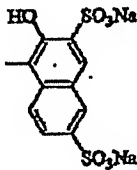
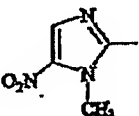
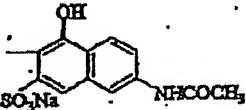
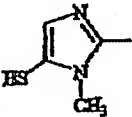
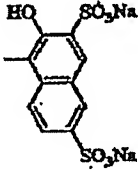
表-1.(つづき)

Na		-Ar ₁	金属化合物
1-17			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-18			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-19			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-20			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0035】

【表6】


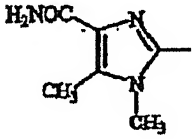
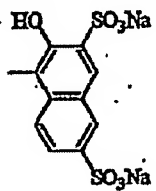
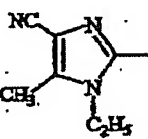
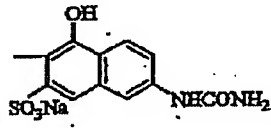
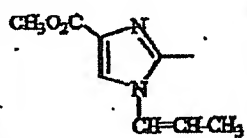
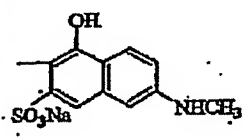
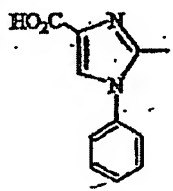
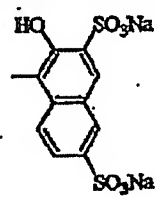
表-1 (つづき)

Na		-Ar ₁	金属化合物
1-21			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-22			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-23			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-24			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0036】

【表7】


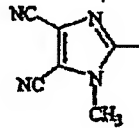
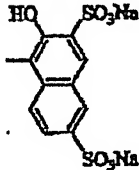
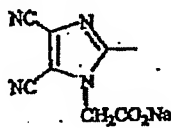
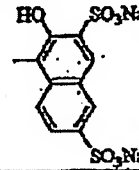
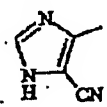
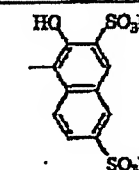
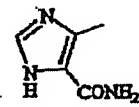
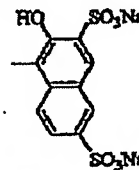
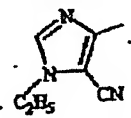
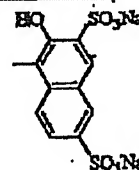
表-1 (つづき)

Na.		-Ar ₁	金属化合物
1-25			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-26			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-27			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-28			NiCl ₂ · 6H ₂ O

[0037]

【表8】


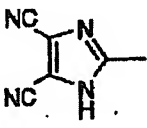
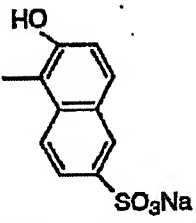
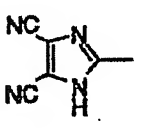
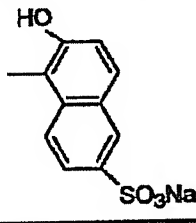
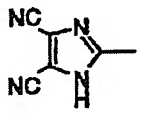
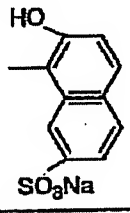
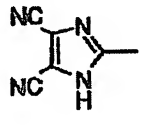
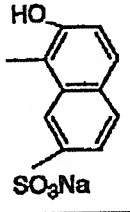
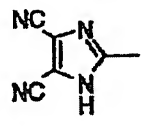
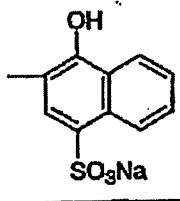
表-1 (つづき)

Na		$-\text{Ar}_1$	金属化合物
1-29			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-30			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-31			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-32			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-33			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0038]

【表9】


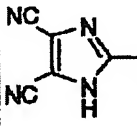
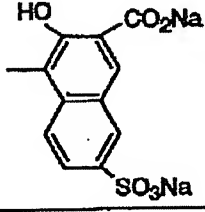
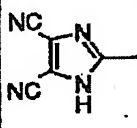
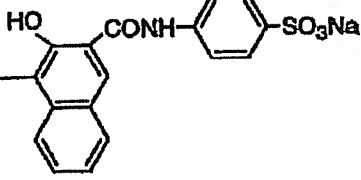
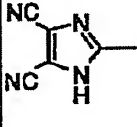
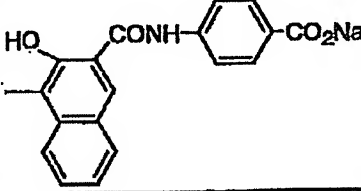
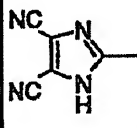
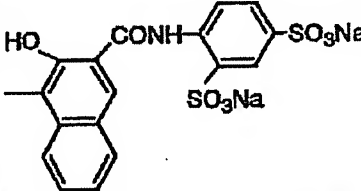
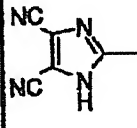
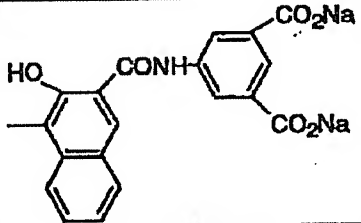
表-1 (つづき)

NO.		-Ar1	金属化合物
1-34			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-35			$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1-36			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-37			$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-38			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0039]

【表10】


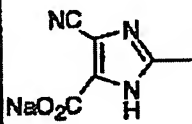
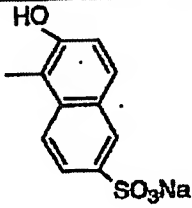
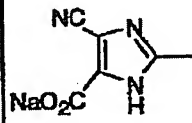
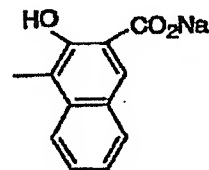
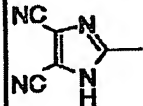
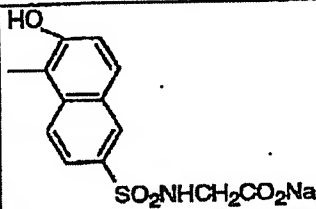
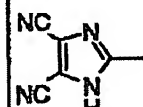
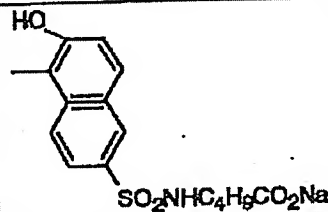
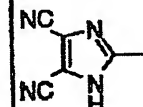
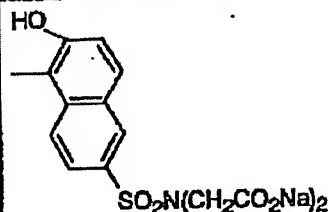
表-1 (つづき)

NO.		-Ar1	金属化合物
1-39			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-40			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-41			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-42			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-43			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0040】

【表1.1】


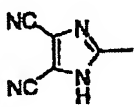
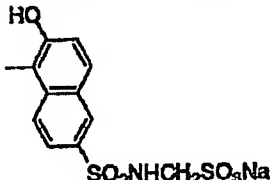
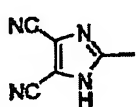
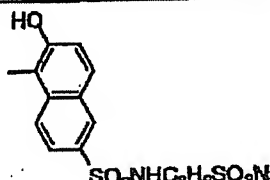
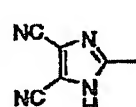
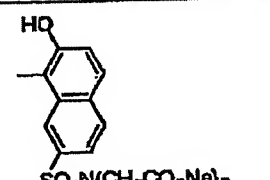
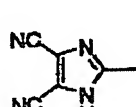
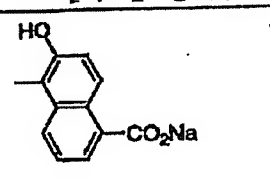
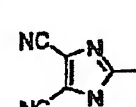
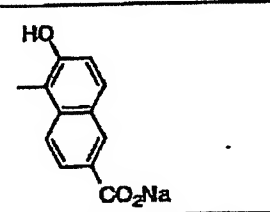
表-1 (つづき)

NO.		-Ar1	金属化合物
1-44			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-45			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-46			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-47			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-48			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[表12]

[0041]



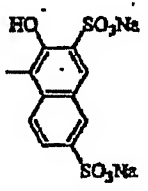
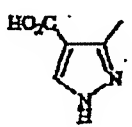
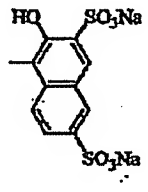
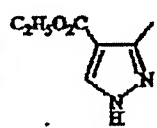
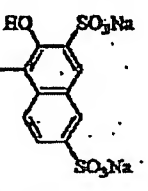
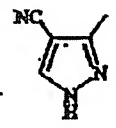
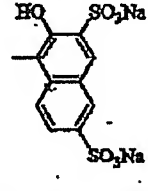
表-1 (つづき)

No		-Ar ₁	金属化合物
1-49		 <chem>SO2NHCH2SO3Na</chem>	<chem>NiCl2 · 6 H2O</chem>
1-50		 <chem>SO2NHC3H7SO3Na</chem>	<chem>NiCl2 · 6 H2O</chem>
1-51		 <chem>SO2N(CH2CO2Na)2</chem>	<chem>NiCl2 · 6 H2O</chem>
1-52		 <chem>CO2Na</chem>	<chem>NiCl2 · 6 H2O</chem>
1-53		 <chem>CO2Na</chem>	<chem>Ni(CH3COO)2 · 4 H2O</chem>

【0042】

【表13】


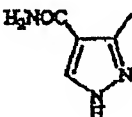
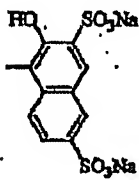
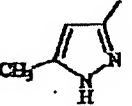
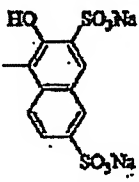
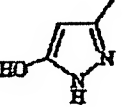
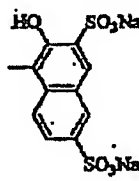
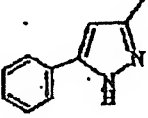
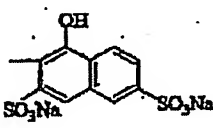
表 - 2

No.		$-Ar_1$	金属化合物
2-1			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
2-2			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
2-3			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
2-4			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$

【0043】

【表14】



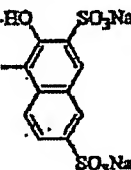
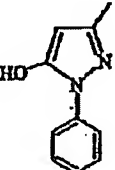
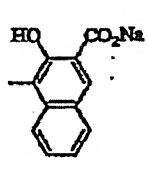
表-2 (つづき)

No.		$-\text{Ar}_1$	金属化合物
2-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0044】

【表15】


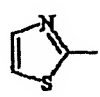
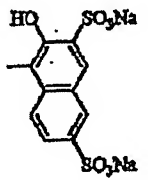
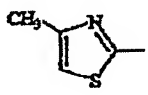
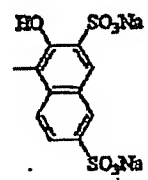
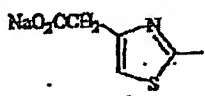
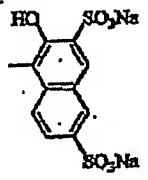
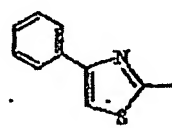
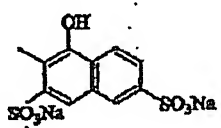
表-2 (つづき)

Na		$-Ar_1$	金属化合物
2-9			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
2-10			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$

【0045】

【表16】


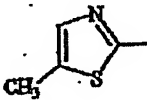
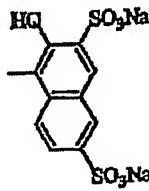
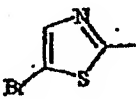
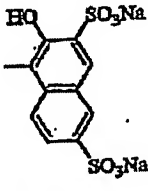
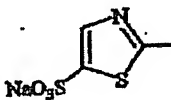
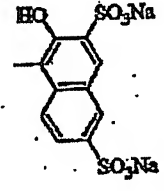
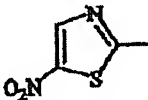
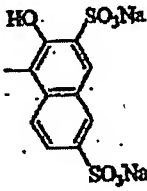
表 - 3

No.		-Ar ₁	金属化合物
3-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0046】

【表17】



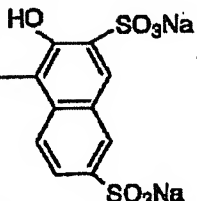
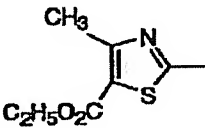
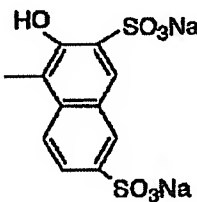
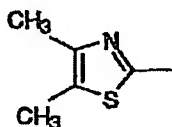
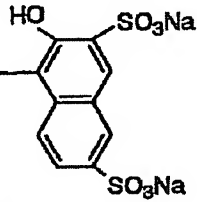
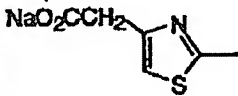
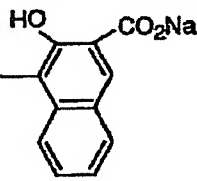
表-3 (つづき)

Na		-Ar ₁	金属化合物
3-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0047】

【表18】



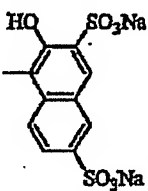
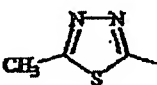
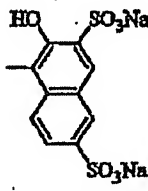
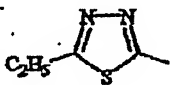
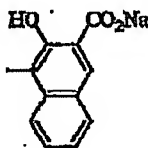
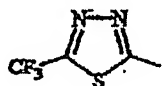
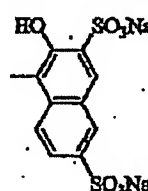
表-3 (つづき)

NO.		-Ar1	金属化合物
3-9			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-10			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-11			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3-12			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0048】

【表19】


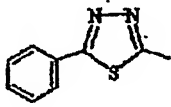
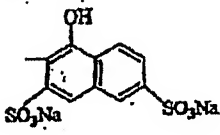
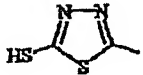
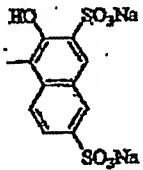
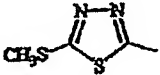
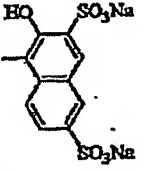
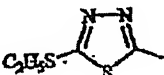
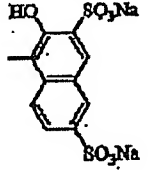
表 - 4

No.		$-\text{Ar}_1$	金属化合物
4-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0049】

【表20】


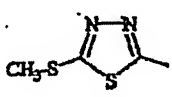
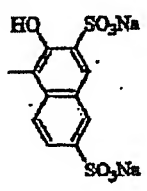
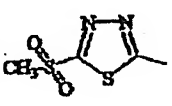
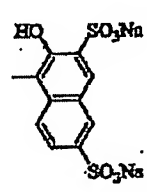
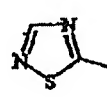
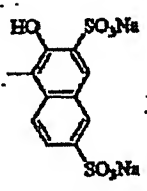
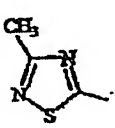
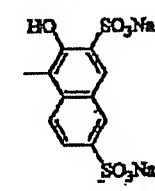
表-4 (つづき)

Na		-Ar ₁	金属化合物
4-5			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-6			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-7			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-8			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0050]

【表21】


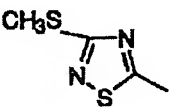
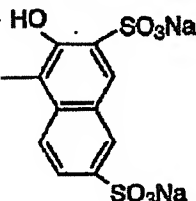
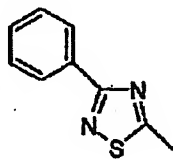
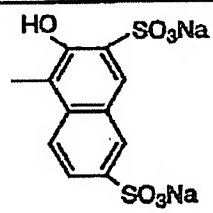

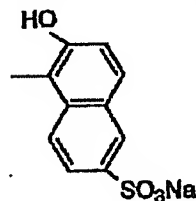
表-4 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
4-9			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-10			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-11			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4-12			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0051】

【表22】


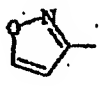
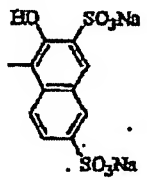
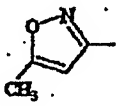
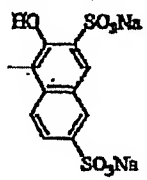
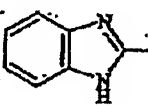
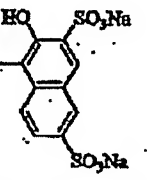
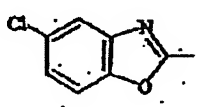
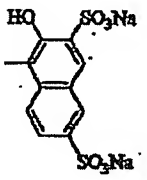
表-4 (つづき)

NO.		-Ar ₁	金属化合物
4-13			NiCl ₂ · 6H ₂ O
4-14			NiCl ₂ · 6H ₂ O
4-15			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0052】

【表23】


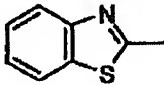
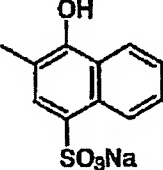
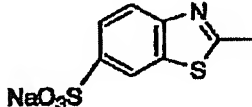
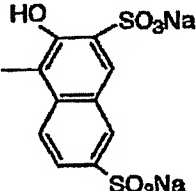
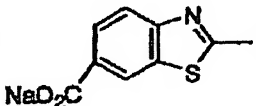
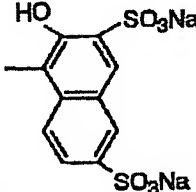
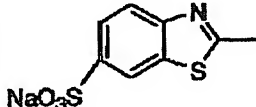
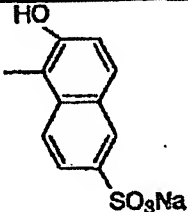
表 - 5

No.		-Ar ₁	金属化合物
5-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0053]

【表24】



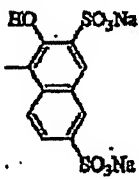
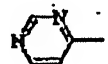
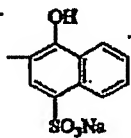
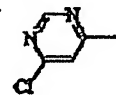
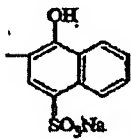
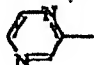
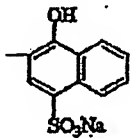
表-5 (つづき)

NO.		-Ar ₁	金属化合物
5-5			NiCl ₂ · 6H ₂ O
5-6			NiCl ₂ · 6H ₂ O
5-7			NiCl ₂ · 6H ₂ O
5-8			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0054】

【表25】


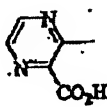
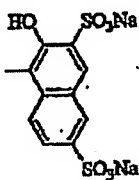

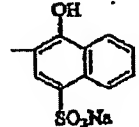
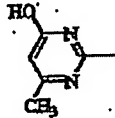
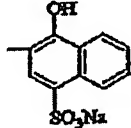

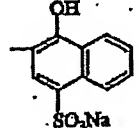
表 - 6

Na		-Ar ₁	金属化合物
6-1			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-2			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6-4			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0055】

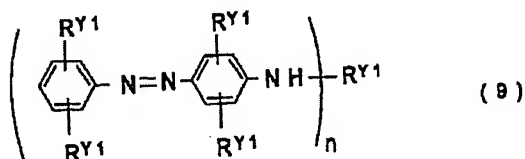
【表26】

表-6 (つづき)

№		-Ar ₁	金属化合物
6-5			NiCl ₂ · 6H ₂ O
6-6			NiCl ₂ · 6H ₂ O
6-7			NiCl ₂ · 6H ₂ O
6-8			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0056】本発明における色素ユニットとしてのイエロー色素には、特に制限は無いが、例えば、下記の一般式(9)、(10)、(11)、(12)で表される色素が好適に用いられる。分子量が4000以下のものが好ましく、なかでも300以上、2000以下程度のもものが溶解性、保存安定性、印字濃度等を総合的に考慮すると好ましい。

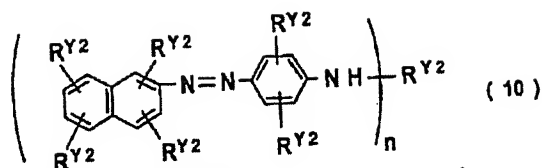
【化25】



(式中R^{Y1}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{Y1}は各々異なっても同一でも良く、nは1又は2を表す。)

【0057】

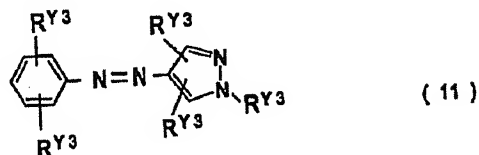
【化26】



(式中 $\text{R}^{\text{Y}2}$ は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数の $\text{R}^{\text{Y}2}$ は各々異なっているか同一でも良く、 n は1又は2を表す。)

【0058】

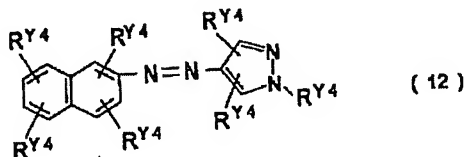
【化27】



(式中 $\text{R}^{\text{Y}3}$ は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数の $\text{R}^{\text{Y}3}$ は各々異なっているか同一でも良い。)

【0059】

【化28】



(式中 $\text{R}^{\text{Y}4}$ は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数の $\text{R}^{\text{Y}4}$ は各々異なっているか同一でも良い。)

【0060】一般式(9)～(12)の各式において、 $\text{R}^{\text{Y}1} \sim \text{R}^{\text{Y}4}$ は例えば、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、スルファモイル基、置換されていても良いスルホニル基、置換されていても良いカルボニル基、置換されていても良いトリアジニル基、置換されていても良い $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、置換されていても良い $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いアミノ基等から選ばれる。中でも、一般式(9)～(12)に記されているアゾ基に対し左側に記されている芳香環には、スルホ基やカルボキシル基等が、好適な置換基として用いられる。一方、一般式(9)～(12)に記されているアゾ基に対し右側に記されている芳香環には、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基やハロゲン原子

等で置換されていても良いフェニル基等が好適な置換基として用いられる。更に、一般式(9)、(10)に記されたアミノ基に結合した置換基としては、カルボニル基、トリアジニル基、等が好適な例として上げられ、これらは、直接にあるいは別の連結基を介してもう一つのアゾ色素骨格に連結されていても良く、あるいは置換アルキル基で置換された、アミノ基あるいはチエニル基で置換されていても良い。

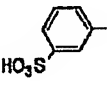
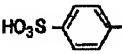

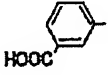
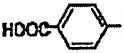

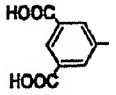
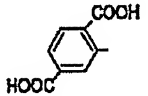
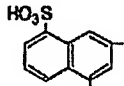
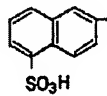
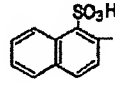

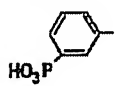
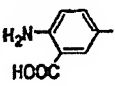
【0061】これ等の色素の具体例としては、例えばC. I. アシッドイエロー17:1、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー49、C. I. アシッドイエロー65、C. I. アシッドイエロー104、C. I. アシッドイエロー155、C. I. アシッドイエロー183、C. I. アシッドイエロー194、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー106、C. I. ダイレクトイエロー132、C. I. ダイレクトイエロー142、C. I. ダイレクトイエロー173、C. I. ダイレクトイエロー194が挙げられる。

【0062】更に、一般式(9)及び(10)に対応する色素を $[(\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}^1-\text{NH})_n-\text{R}]$ (但し、 n は1又は2)で表し、一般式(11)及び(12)に対応する色素を $[\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}^2]$ で表した場合、 A 、 B^1 及び B^2 によって表される遊離酸の構造を表7及び表8に示す。本発明の色素は、これらから適宜選ぶことができるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

【表27】


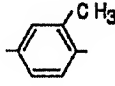
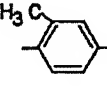
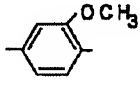

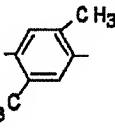
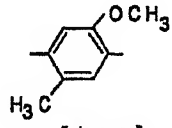
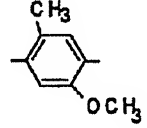
表 7

$\left(A-N=N-B^1-NH \right)_n R$ $(n = 1 \text{又は} 2)$			
A の例示			
A - 1 	A - 2 	A - 3 	A - 4 
A - 5 	A - 6 	A - 7 	A - 8 
A - 9 	A - 10 	A - 11 	A - 12 
A - 13 	A - 14 		

【0064】

【表28】

表 7 (つづき)

$\left(A-N=N-B^1-NH \right)_n R$ $(n = 1 \text{又は} 2)$			
B ¹ の例示			
B ¹ - 1 	B ¹ - 2 	B ¹ - 3 	B ¹ - 4 
B ¹ - 5 	B ¹ - 6 	B ¹ - 7 	B ¹ - 8 

【0065】

【表29】

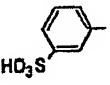
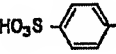

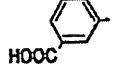
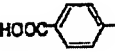

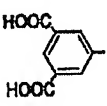
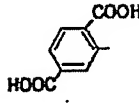
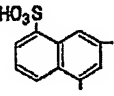
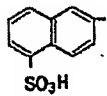
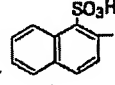
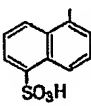
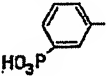
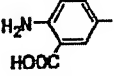
表 7 (つづき)

$\left(A-N=N-B^1-NH \right)_n R$ $(n = 1 \text{ 又は } 2)$			
R の例示			
R-1	R-2	R-3	R-4
R-5	R-6	R-7	R-8
	R-9	R-10	
		H (水素原子)	

【0066】

【表30】

表 8

A—N=N—B ²			
A の表示			
A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
			
A - 5	A - 6	A - 7	A - 8
			
A - 9	A - 10	A - 11	A - 12
			
A - 13	A - 14		
			

【0067】

【表31】

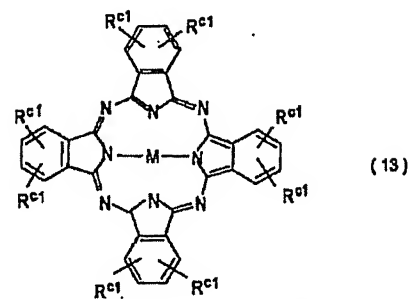
表 8 (つづき)

A-N=N-B ²			
B ² の表示			
B ² -1 	B ² -2 	B ² -3 	
B ² -4 	B ² -5 		
B ² -6 	B ² -7 	B ² -8 	B ² -9
B ² -10 	B ² -11 	B ² -12 	B ² -13
B ² -14 	B ² -15 	B ² -16 	B ² -17

【0068】本発明の色素ユニットとしてのシアン色素には、特に制限は無いが、例えば、下記的一般式(13)、(14)で表される色素が好適に用いられる。通常、分子量5000以下のものが好ましく、なかでも分子量300以上、3000以下程度のものが溶解性、保存安定性、印字濃度等を総合的に考慮すると好ましい。特に、一般式(13)で表されるフタロシアニン色素は耐光堅牢性が良好なので好適であるが、一般式(14)で示したトリフェニルメタン系色素も、色相と彩度が良好であり、シアンインクに用いられる。

【0069】

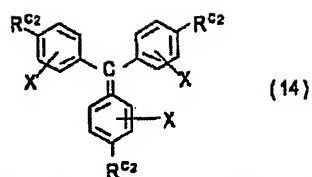
【化29】



(式中R^{C1}は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数のR^{C1}は各々異なっても同一でも良く、Mは金属原子を表す。)

【0070】

【化30】



(式中 R^{C2} は、水素原子、ハロゲン原子、または任意の置換基を表し、複数の R^{C2} は各々異なっても同一でも良い。)

【0071】一般式(13)～(14)の各式において、 R^{C1} 、 R^{C2} は例えば、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ホスホ基、スルファモイル基、置換されていても良いスルホニル基、置換されていても良いカルボニル基、置換されていても良いトリアジニル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルコキシ基、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いアミノ基等から選ばれる。中でも、一般式(13)に記された R^{C1} については、アルキル基、ハロゲン原子、スルホ基、スルファモイル基、あるいは置換トリアジニル基や置換フェニル基

等に結合したアルキルジアミノ基で置換されたスルホニル基等から選ばれた置換基が好適に用いられる。一方、一般式(14)に記された R^{C2} については、例えば、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、置換アルキル基で置換されたアミノ基等が好適に用いられる。

【0072】これ等の色素の具体例としては、例えば C. I. アシッドブルー9、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー199、C. I. リアクティブブルー5、7、11、14、15:01、18、21、23、25、35、38、41、48、63、71、72、77、80、85、92、95、105、107、118:1、123、124、136、138、140、143、148、152、153、159、174、197、207、215、227、229、231、又はこれらの加水分解物、あるいは遊離酸の構造が表9から表10に示される色素が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

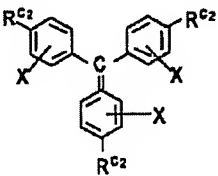
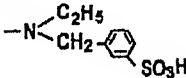
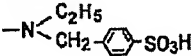
【0073】

【表32】

表 9

<p style="text-align: right;">(13)</p>		
R^{C1} の例示		
$R^{C1}-1$ -SO ₃ H	$R^{C1}-2$ -SO ₂ NH ₂	$R^{C1}-3$ -SO ₂ NHC ₂ H ₄ OH
$R^{C1}-4$ -SO ₂ NH--SO ₂ CHCH ₂	$R^{C1}-5$ -SO ₂ NH--SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	
$R^{C1}-6$ -SO ₂ NH--NH-	$R^{C1}-7$ -SO ₂ NH--NH-	
$R^{C1}-8$ -SO ₂ NH--NH-	$R^{C1}-9$ -SO ₂ NH-C ₂ H ₄ -NH-	
$R^{C1}-10$ H (水素原子)		

表 10

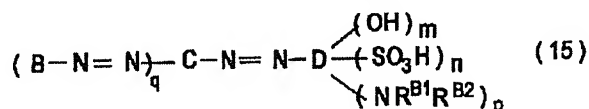
				
(14)				
R^{C2} の例示				
R ^{C2} -1 	R ^{C2} -2 -NH ₂	R ^{C2} -3 -N(CH ₃) ₂		
R ^{C2} -4 -N(C ₂ H ₅) ₂	R ^{C2} -5 	R ^{C2} -6 -SO ₃ H	R ^{C2} -7 H (水素原子)	
X の例示				
X-1 -SO ₃ H	X-2 -OH	X-3 -CH ₃	X-4 -NH ₂	X-5 H (水素原子)

【0075】本発明の色素ユニットとしてのブラック色素には特に制限は無く、カーボンブラックに代表される顔料系色素や、染料系色素が好適に用いられる。染料系色素においては例えば、一般式(15)や一般式(16)で表される色素が特に好適に用いられ、その分子量

は4000以下が好ましく、中でも300以上、2000以下程度のものが溶解性、保存安定性、印字濃度等を総合的に考慮すると好ましい。

【0076】

【化31】

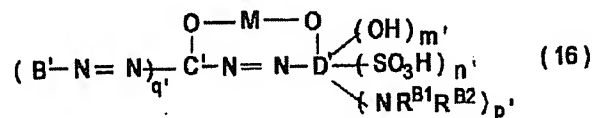


(ここで一般式(15)は分子内に少なくとも1個以上の親水性基を有する化合物であり、B、C及びDは、各々独立に芳香環を表し、更に任意の置換基を有していても良い。mは0~1、nは0~3、pは0~2、qは0~4の整数を表す。Bが複数存在する場合、各々のBは

同一であっても異なっても良い。R^{B1}及びR^{B2}は各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。)

【0077】

【化32】



(ここで一般式(16)は分子内に少なくとも1個以上の親水性基を有する化合物であり、B'、C'及びD'は、各々独立に芳香環を表し、更に任意の置換基を有していても良い。m'は0~1、n'は0~3、p'は0~2、q'は0~4の整数を表す。B'が複数存在する場合、各々のBは同一であっても異なっても良い。R^{B1}及びR^{B2}は各々独立に水素原子又は任意の置換基を

表す。Mは3座以上の配位をとることもでき、その場合、Mは一般式(16)中の任意の置換基もしくは結合部分から、又は任意の配位子により、任意の配位子対金属の比率で配位していても良い。B'が複数存在する場合におけるアゾ基をはさんで隣り合うB同士、又はB'とC'に、-O-M-O-の形で金属イオンが更に配位していても良い。)

【0078】一般式(15)～(16)の各式において、 R^{B1} 及び R^{B2} は例えば、水素原子、置換されていても良いスルホニル基、置換されていても良いカルボニル基、置換されていても良いトリアジニル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルコキシ基、置換されていても良いフェニル基等が好適に用いられる。

【0079】一般式(15)においては、 m は1であるものが特に好ましく、 n は1若しくは2であるものが特に好ましく、 p は1であるものが特に好ましく、 R^{B1} 及び R^{B2} は独立に水素原子、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基であるものが特に好ましい。 q は0～2であるものがより好ましく用いられ、 q が0や1である場合、特に q が0である場合は D' で示された芳香環は更に芳香環置換アゾ基で置換されたものも好ましく用いられる。 q が1の場合、 B で示された芳香環はスルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましく、 C で示された芳香環はスルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換されたフェニレン基あるいはナフチレン基であるものが、より好ましく用いられる。 q が2以上の場合、一般式(15)に複数存在する B のうち左末端の B については、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましく、それ以外の B 並びに C は、スルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換されたフェニレン基あるいはナフチレン基であるものが、より好ましく用いられる。

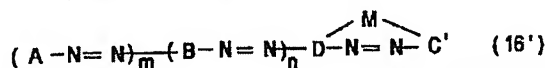
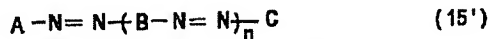
【0080】一般式(16)においては、 m' は0であるものが特に好ましく、 n' は1若しくは2であるものが特に好ましく、 p' は1であるものが特に好ましく、

R^{B1} 及び R^{B2} は独立に水素原子、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基であるものが特に好ましい。 q' は0～2であるものがより好ましく用いられ、 q' が0や1である場合、特に q' が0である場合は D' で示された芳香環は更に芳香環置換アゾ基で置換されたものも好ましく用いられる。 q' が1の場合、 B' で示された芳香環はスルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましく、 C' で示された芳香環はスルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換された、フェニレン基あるいはナフチレン基であるものが、より好ましく用いられる。 q' が2以上の場合、一般式(16)に複数存在する B' のうち左末端の B' については、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましく、それ以外の B' 並びに C' は、スルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1\sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換されたフェニレン基あるいはナフチレン基であるものが、より好ましく用いられる。

【0081】これ等の色素の具体例としては例えば、 C 、I、フードブラック2、 C 、I、ダイレクトブラック19、 C 、I、ダイレクトブラック154、 C 、I、ダイレクトブラック195、 C 、I、ダイレクトブラック200、リアクティブブラック31、またはこれらの加水分解物、あるいは遊離酸の構造が表11から表12に示される色素が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。表11及び表12においては、一般式(15)及び(16)で表されるブラック色素の構造を説明するために各々以下の式(15')及び(16')で示した。

【0082】

【化33】



本発明で使用するブラック色素としては、式(15')において好ましくは n は1～2であり、 n が2の場合 B は同一でも異なっても良い。又式(16')においては、好ましくは m は0～1、 n は0～2であり、 n が

2の場合 B は同一でも異なっても良い。

【0083】

【表34】

表 11

$A-N=N-(B-N=N)_n-C$			
A の例示			
A-1 	A-2 	A-3 	A-4
A-5 	A-6 	A-7 	A-8
A-9 	A-10 	A-11 	A-12

【0084】

【表 35】

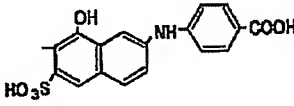
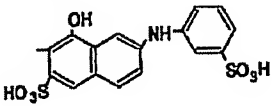
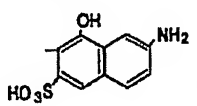
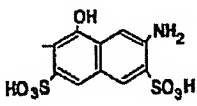
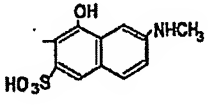
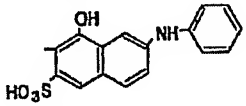
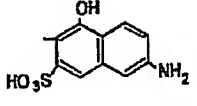
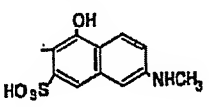
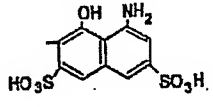
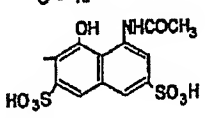
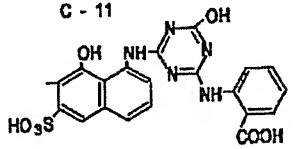
表 11 (つづき)

$A-N=N-(B-N=N)_n-C$			
B の例示			
B-1 	B-2 	B-3 	
B-4 	B-5 	B-6 	B-7
B-8 	B-9 	B-10 	

【0085】

【表 36】

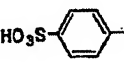
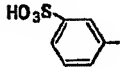
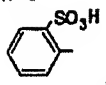
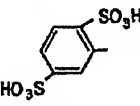
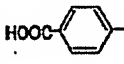
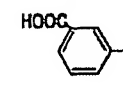
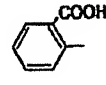
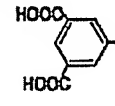
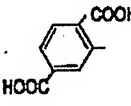
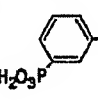
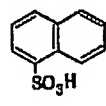
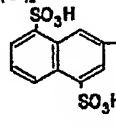
表 11 (つづき)

$A-N=N-(B-N=N)_n-C$		
C の例示		
<p>C - 1</p> 	<p>C - 2</p> 	
<p>C - 3</p> 	<p>C - 4</p> 	<p>C - 5</p> 
<p>C - 6</p> 	<p>C - 7</p> 	
<p>C - 8</p> 	<p>C - 9</p> 	
<p>C - 10</p> 	<p>C - 11</p> 	

【0086】

【表37】

表 12

$(A-N=N)_m(B-N=N)_n \begin{array}{c} \diagup M \diagdown \\ D-N=N-C' \end{array}$			
A の例示			
A-1 	A-2 	A-3 	A-4 
A-5 	A-6 	A-7 	A-8 
A-9 	A-10 	A-11 	A-12 

【0087】

【表38】

表 12 (つづき)

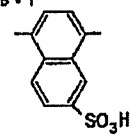
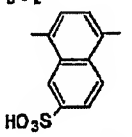
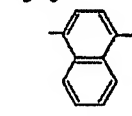

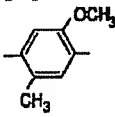
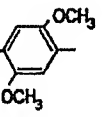
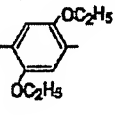
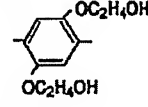
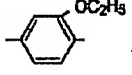

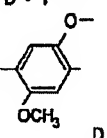
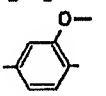
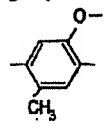
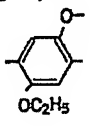
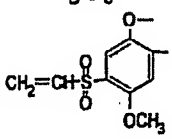
$(A-N=N)_m(B-N=N)_n \begin{array}{c} \diagup M \diagdown \\ D-N=N-C' \end{array}$			
B の例示			
B-1 	B-2 	B-3 	
B-4 	B-5 	B-6 	B-7 
B-8 	B-9 	B-10 	
D の例示			
D-1 	D-2 	D-3 	D-4 
D-5 			

表 12 (つづき)

$(A-N=N)_m(B-N=N)_n \begin{array}{c} M \\ \diagup \quad \diagdown \\ D-N=N-C' \end{array}$		
C'の例示		
C'-1 	C'-2 	C'-3
C'-4 	C'-5 	C'-6
C'-7 	C'-8 	C'-9
C'-10 	C'-11 	
C'-12 	C'-13 	C'-14
	C'-15 	

【0089】表13に、本発明の色素セットに特に好ましく用いられるイエロー及びブラック色素を具体的に例示する。更に、それら色素と本発明におけるマゼンタ色素の特に好ましい組み合わせ例について表14に例示す

る。

【0090】

【表40】

表 18

13 - 1	
13 - 2	
13 - 3	
13 - 4	
13 - 5	
13 - 6	

【0091】

【表 41】

表 13 (つづき)

13-7	
13-8	
13-9	
13-10	
13-11	
13-12	
13-13	
13-14	

【0092】

【表42】

表 14

マゼンタ 化合物No.	イエロー 化合物No.	シアン	ブラック 化合物No.
1-5	13-2	C.I. Direct Blue 199	13-9
1-6	13-4	C.I. Reactive Blue 63	13-7
1-9	13-1	C.I. Direct Blue 307	13-8
1-34	13-4	C.I. Direct Blue 199	13-10
	13-6		
1-36	13-6	C.I. Reactive Blue 14	13-10
1-44	13-1	C.I. Direct Blue 199	13-11
1-46	13-6	C.I. Reactive Blue 231	13-14
1-48	13-5	C.I. Direct Blue 199	13-13
	13-4	C.I. Acid Blue 9	

表14中、マゼンタの化合物No. は、表-1～表-6
の化合物No. を、イエロー及びブラックの化合物No.
は、表13の化合物No. をそれぞれ表す。

【0093】本発明のマゼンタ色素は、原料環状アミノ
化合物をジアゾ化し、ナフトール類とカップリングさせ
るジアゾ化カップリング法、或いはヒドラジノ化合物を

例えば1, 2-ナフトキノン誘導体と縮合させる方法等によりアゾ色素となし、アゾ色素に例えば塩化ニッケルや硫酸銅といった金属化合物を反応させる方法など公知の方法に従って得られる。本発明のインクは、上記色素セットの各色素、即ちマゼンタ、イエロー、シアン、必要に応じブラックを用いて調製されるが、記録液（インク）中における色素の含有量としては、濃色インクは記録液全量に対して合計で0.1～1.0重量%、好ましくは0.5～7重量%、特に2～5重量%程度が好ましい。淡色インクを使用する場合には、色素の含有量としては0.1～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%程度が好ましい。また、任意のインク中に複数の色素が入っていても良い。また、本発明のマゼンタインクにおいては、前記一般式（1）で表される色素は、金属元素とのキレート化合物として含まれるが、キレート化合物を形成しないで一部遊離の色素として記録液中に併存していることも包含する。遊離の色素が存在することで、キレート化合物を安定に存在させることができる場合がある。その一方で、多すぎると金属キレート化合物としての本来の性能が薄れるので、存在させる場合には、通常、記録液中に1～5重量%程度の割合である。

【0094】また、本発明の記録液（インク）に用いられる水性媒体としては、水と水溶性有機溶剤からなる媒体であり、水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（重量平均分子量約190～400）、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリアルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等を水に含有しているのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～45重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して50～95重量%の範囲で使用される。

【0095】本発明の記録液に、その全量に対して0.1～1.0重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ピウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～5重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

【0096】本発明のインクセットは、上記の各色素を含むインクの少なくとも2種を組合せたもの或いは各色素において色素濃度の異なる2種以上のインクを組合せたものである。好適なインクセットは上記の各色素の好適な組合せの色素セットに基づいて調製したインクを組み合わせることにより得ることが出来る。

【0097】

【実施例】以下、本発明を参考例、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

【0098】[参考例-1]

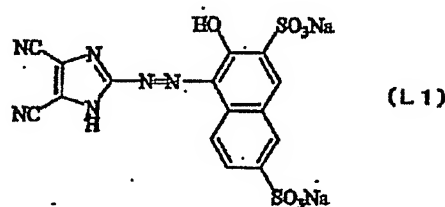
1. 色素の製造 (1)

1: アゾ化合物の合成 (ジアゾ化カップリング例1)
水206ml、35%塩酸20ml、2-アミノ-4, 5-ジシアノイミダゾール10.0gの溶液を冷却し、5～10℃にて亜硝酸ナトリウム5.5gを水12mlに溶解した水溶液を加えジアゾ化した。

【0099】スルファミン酸で過剰の亜硝酸ナトリウムを分解しジアゾ液を得た。2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸二ナトリウム27.5gを水284mlに溶解させ、0～5℃にてNaOH水溶液でpHを8.0～9.0に調整しながら先のジアゾ液を滴下した。生じた固形分を濾取、水洗、乾燥して下記構造式（L1）に示す化合物34.1gを得た。

【0100】

【化34】



【0101】2: 金属キレート色素の合成

(参考例1) ニッケルキレート色素の調製

構造式（L1）のアゾ色素3.0gに水45mlを加え、NaOH水溶液でpH10.0に調整し溶解させた。塩化ニッケル（II）6水和物0.72g/水7mlの溶液を15～25℃で滴下した。反応中、NaOH水溶液でpHを9.0～10.0に調整した。塩化ナトリウム1.0gを加え固形分を濾取した。得られたウェットケーキに水45mlを加え50～55℃まで加熱して溶解させ、濾過した。得られた濾液にイソプロピルアルコール130mlを加え、析出物を濾取、乾燥して表-1、No. 1-5のニッケルキレート化合物1.1gを得た。得られたニッケルキレート色素の最大吸収波長（水中）は529.0nmであった。

【0102】(参考例2) 銅キレート色素の調製

構造式（L1）のアゾ色素10.0gに水300mlを加え、NaOH水溶液でpH10.0に調整し、溶解させた。次に塩化銅（II）2水和物1.73g/水33mlの溶液を滴下した。反応中、NaOH水溶液でpHを9.0～10.0に調整した。塩化ナトリウム20gを加え、固形分を濾取した。得られたウェットケーキを水に溶解させ、イソプロピルアルコールを加えて、析出物を濾取、乾燥して表-1、No. 1-6の銅キレート色素

5.0 gを得た。得られた銅キレート色素の最大吸収波長（水中）は544.0 nmであった。

【0103】（参考例3～19） ニッケルキレート色素の調製

参考例1と同様の方法にて表-1のNo. 1-9、No. 1-10、No. 1-14、No. 1-15、No. 1-34、No. 1-36、No. 1-38、No. 1-44、No. 1-45、No. 1-46、No. 1-48、No. 1-51、No. 1-52、No. 1-53、

表-5のNo. 5-5、No. 5-8、表-6のNo. 6-8のニッケルキレート色素を製造した。

【0104】これらのキレート色素の水中における最大吸収波長を測定した。各々の参考例で調製したキレート色素及びその水中における最大吸収波長を下記の表15に示す。

【0105】

【表43】

表15		
参考例No.	色素No.	最大吸収波長（水中）
参考例1	No. 1-5	529.0
参考例2	No. 1-6	544.0
参考例3	No. 1-9	521.0
参考例4	No. 1-10	525.5
参考例5	No. 1-14	531.0
参考例6	No. 1-15	528.5
参考例7	No. 1-34	514.0
参考例8	No. 1-36	518.0
参考例9	No. 1-38	528.0
参考例10	No. 1-44	517.5
参考例11	No. 1-45	528.0
参考例12	No. 1-46	512.0
参考例13	No. 1-48	513.0
参考例14	No. 1-51	521.0
参考例15	No. 1-52	519.0
参考例16	No. 1-53	517.0
参考例17	No. 5-5	577.0
参考例18	No. 5-8	562.5
参考例19	No. 6-8	561.5

【0106】またNo. 1-34のマスペクトルはエレクトロスプレーイオン法によって、磁場型マスペクトル（JEOL社製 JMS-700）で測定した。主ピーク、 $m/e=791$ を観測し、これはNo. 1-34の金属：アゾ系化合物=1：2錯体（分子量 792 58 Ni）と一致した。

【0107】（参考例20） 銅キレート色素の調製
参考例2と同様の方法にて表-1のNo. 1-35の銅キレート色素を製造した。得られた銅キレート色素の最大吸収波長（水中）は549.5 nmであった。

【0108】II. 色素の製造（2）

1：アゾ化合物の合成（ジアゾ化カップリング例2）

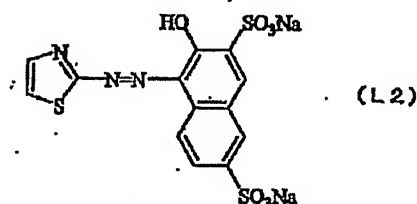
2-アミノチアゾール硫酸塩2.96 gに酢酸40 ml、*n*-プロピオン酸15 mlを添加し、-5℃に冷却した。0～-5℃で攪拌下、ニトロシル硫酸（43.8%）6.4 gを添加、攪拌してジアゾ液を得た。2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸二ナトリウム7.0 gを氷水300 mlに溶解した中に先に得たジアゾ液を添加した。5℃以下で20% NaOH水溶液を添加し、pH3に中和、カップリングさせた。塩化ナトリウム40 gを添加し、固形分を濾取した。

【0109】得られたウェットケーキを水に再分散し（容量、200 ml）、NaOH水溶液でpHを9.0に調整し、イソプロピルアルコール300 mlを加え、析出した色素を濾取、水/イソプロピルアルコール=1/1の混合物で洗浄、乾燥して下記構造式（L2）のア

ゾ色素7.48 gを得た。

【0110】

【化35】



【0111】2：金属キレート色素の合成

（参考例21） ニッケルキレート色素の調製

構造式（L2）の色素、1.53 gに水40 mlを加え、NaOH水溶液でpH10.0に調整し溶解させた。次に塩化ニッケル（II）6水和物0.792 gの水溶液を滴下した。反応中、酢酸でpHを5.0～6.0に調整し、攪拌した。原料消失後、イソプロピルアルコール80 ml中に反応液を加え、析出色素を濾取、水/イソプロピルアルコール=1/2の混合物で洗浄、乾燥して表-3、No. 3-1のニッケルキレート色素1.63 gを得た。得られたニッケルキレート色素の最大吸収波長（水中）は545.5 nmであった。

【0112】（参考例22～29） ニッケルキレート色素の調製

参考例21と同様にして表-2のNo. 2-6、表-3のNo. 3-12、表-4のNo. 4-1、No. 4-

2、No. 4-15、表-5のNo. 5-1、No. 5-2、No. 5-3のニッケルキレート色素を製造した。得られたニッケルキレート色素の水中における最大吸収波長を測定した。各々参考例で調製したキレート色

素及びその水中における最大吸収波長を下記の表16に示す。

【0113】

【表44】

表16

参考例No.	色素No.	最大吸収波長(水中)
参考例20	No. 1-35	549.5
参考例21	No. 3-1	545.5
参考例22	No. 2-6	521.5
参考例23	No. 3-12	554.5
参考例24	No. 4-1	531.0
参考例25	No. 4-2	527.5
参考例26	No. 4-15	527.5
参考例27	No. 5-1	504.5
参考例28	No. 5-2	507.0
参考例29	No. 5-3	531.0

【0114】【参考例-11】

記録液の調製

①記録液(インク-1)の調製

ジエチレングリコール10重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3重量部、参考例1で得た前記No. 1-5のニッケルキレート色素3.0重量部に水を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この組成物を十分に混合して溶解し、孔径1μmのテフロン(登録商標)フィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して記録液を調製した。記録液のpHは、7.5であった。

【0115】印字物の彩度評価

得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名PM-750C、セイコーエプソン社製品)を用いて、電子写真用紙(商品名4024紙、ゼロックス社製品)、スーパーファイン専用紙(商品名MJA4SP1、セイコーエプソン社製)、スーパーファイン専用光沢紙(商品名MJA4SP3、セイコーエプソン社製)、専用フォトプリント紙(商品名PMA4SP1、セイコーエプソン社製)に各々インクジェット記録を行い、得られた印字物の彩度を、マクベス濃度計(グレッグマクベスSPM50、マクベス社製)にて測定し、C*値の形で定量化した。ここで、C*値は画像の彩度の高さや低さを表す数値であり、数値が大きいほど、彩度が高いことを意味する。専用フォトプリント紙の場合、上記測定により、C*値は77.6との良好な結果を得た。また下記(a)~(c)の方法による諸評価を行った。

【0116】(a)記録画像の耐光性:キセノンフェードメーター(アトラス社製)を用い、記録紙(印字物)

に照射エネルギー150~160KJ/m²で80時間照射し、その前後の変退色の度合いを、マクベス濃度計(グレッグマクベスSPM50、マクベス社製)にて測定し、ΔE値の形で定量化した。ここで、ΔE値は、変退色度合いを表す数値であり、数値が大きければ、変退色度合いが大きく、すなわち、その画像の光堅牢性が低いことを表す。専用フォトプリント紙の場合、上記測定により、ΔE値は2.0との良好な結果を得た。

【0117】(b)記録画像の室内変退色性(耐オゾン性):遮光されたオゾン濃度3ppmの槽内に印字物を湿度50~60%の環境下で2時間放置し、その前後の変退色の度合いを、マクベス濃度計(グレッグマクベスSPM50、マクベス社製)にて測定し、ΔE値の形で定量化した。専用フォトプリント紙の場合、上記測定により、ΔE値は11.0との良好な結果を得た。

(c)記録液の保存安定性:記録液をテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5℃及び60℃で1ヶ月間保存した後の変化を調べたところ、不溶物の析出は認められなかった。

【0118】②記録液の調製

インク-1の調製に用いた色素の代わりに、参考例12、13、14、15で製造したアゾ金属キレート化合物を用い、た以外は同様にして記録液の調製、実印字、印字物の彩度を測定したところ、専用フォトプリント紙の場合、表-9に示すように、良好な結果を得た。また同様に(a)~(c)の方法による諸評価を行ったところ、専用フォトプリント紙の場合、表17に示すように、いずれも良好な結果が得られた。

【0119】

【表45】

表 - 17

色素 No.	彩度 (C*)	耐光性 (ΔE)	室内変退色性 (ΔE)	記録液 保存安定性
No.1-5	77.6	2.0	11.0	良好
No.1-6	76.5	2.1	13.5	良好
No.1-9	67.4	1.5	3.8	良好
No.1-14	75.4	2.4	—	良好
No.1-34	72.4	1.2	4.6	良好
No.1-36	72.0	1.9	6.2	良好
No.1-46	72.4	10.7	11.1	良好
No.1-48	73.5	2.8	2.6	良好
No.1-51	74.7	3.6	2.1	良好
No.1-52	71.3	1.3	11.2	良好

【0120】【対照例】市販のインクジェットプリンター（商品名PM-750C、セイコーエプソン社製品）を用いて、インクジェット専用フォトプリント紙（商品名PR-101、キヤノン社製）にインクジェット記録を行った。印字はマゼンタとブラックの2色について、印字濃度をOD値にして1近辺になるようにベタ印字を行った。ここで用いたプリンターでは、マゼンタとシアンの2色のインクがそれぞれ濃色インクと淡色インクのセットになっており、これにブラック、イエローと合わせ、計6色のインクからなるインクセットが純正インクとして用いられている。この純正インクを比較対照インクとする。

【0121】印字物の評価

印字物の耐光性

キセノンフェードメーター（アトラス社製）を用い、上記記録で得られた印字物にキセノン光を80時間照射し、その前後の変退色の度合いを、グレッグマクベスSPM50にて測定し、 ΔE 値とマゼンタのOD残存率との形で定量化した。ここで、 ΔE 値は、画像の総合的な変退色度合いを表す数値であり、数値が大きければ、変退色度合いが大きく、すなわち、その画像の光堅牢性が低いことを表す。一方マゼンタOD残存率は、画像を構成する色成分のうち、マゼンタの成分の褪色度合いを定量する数値であり、これが100%に近ければ近いほど、マゼンタ成分の褪色度合いが低いすなわちマゼンタ成分が分解を受けていないことを示し、すなわちその画像のマゼンタ成分の光堅牢性が高いことを表す。

【0122】本対照例において、マゼンタ印字部の印字濃度は1.1のOD値を得た。耐光試験の結果、 ΔE は15.5、マゼンタOD残存率は69%との結果を得た。一方、ブラック印字部の印字濃度は1.1のOD値を得た。耐光試験の結果、 ΔE は36.4、マゼンタOD残存率は49%との結果を得た。すなわち、混色部分のマゼンタ成分はマゼンタ単独の印字部分よりも激しく褪色していた。周囲の他色の色素の触媒的な作用によりマゼンタが加速的に褪色してしまう現象、すなわちカタリティックフェードによるものだと考えられた。

【0123】実施例

記録液（マゼンタ）の調製

ジエチレングリコール10重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3重量部、表1 No. 1-34のニッケルキレート色素2.4重量部、に水を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この組成物を十分に混合して溶解し、孔径1 μ mのテフロン（登録商標）フィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して、濃マゼンタ記録液を調製した。同じ色素の量を0.6重量部とした他は同様な操作を行い、淡マゼンタ記録液を調製した。この際、各色素の濃度は、インクの光学濃度（OD値）が、使用したプリンターの純正インクの値に等しくなるように調整した。

【0124】上記の如く調製した濃、淡マゼンタ記録液を、対照例に示したプリンターに使用されている純正インクの濃、淡マゼンタインクの代わりに用いた他は、上記対照例と同様の条件で印字試験と耐光性評価を行った。その結果、マゼンタ印字部の印字濃度は0.9のOD値を得た。耐光試験の結果、 ΔE は3.6、マゼンタOD残存率は92%との良好な結果を得た。一方、ブラック印字部の印字濃度は1.1のOD値を得た。耐光試験の結果、 ΔE は12.1、マゼンタOD残存率は93%との結果を得た。すなわち、イエロー、シアン等他色と重ね打ちされることによって得られているブラックの画像においても、マゼンタの褪色度合いは大きくなく、従前の系に見られたような、混色部において赤味が速やかに失われ、色バランスが狂うという、好ましくない挙動は起きなかった。

【0125】上記マゼンタ記録液の代わりに、上記参考例-I Iの記録液の調製①及び②で調製した記録液を使用し、シアン色素としてC.I. Direct Blue 199、イエロー色素として表13に記載の13-3の色素を用いた記録液と組み合わせた場合にも同程度の良好な記録画像が得られることが見込まれる。また、表14に示した色素の組み合わせからなる各記録液を用いても、同様に良好な記録画像が得られる事が見込まれる。

【0126】

【発明の効果】本発明の色素セット、インクセットあるいは記録方法を用いると、混色部分や淡色部分においても良好な堅牢性を有する印字物が得られ、しかも普通紙

・専用紙に記録した場合、鮮明な記録物を得ることがで きる。

フロントページの続き

(72)発明者	茅野 智裕	Fターム(参考)	2C056 EA13 EE08 FC01 FC02
	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地		2H086 BA55
	三菱化学株式会社内		4J039 BA04 BA38 BA39 BC29 BC33
(72)発明者	米山 富雄		BC39 BC40 BC42 BC44 BC50
	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地		BC51 BC53 BC54 BC55 BC59
	三菱化学株式会社内		BC64 BC65 BC71 BC73 BC75
			BC77 BC79 BE06 EA15 EA16
			EA17 EA19 GA24